

JOSUÉ ALBERTON

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE POLIPROPILENO,
CARBONATO DE CÁLCIO E POLI(ETILENO-CO-ACETATO DE VINILA)
UTILIZADOS NA PRODUÇÃO DE CHAPAS TERMOPLÁSTICAS**

FLORIANÓPOLIS-SC, 2008

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE POLIPROPILENO,
CARBONATO DE CÁLCIO E POLI(ETILENO-CO-ACETATO DE VINILA)
UTILIZADOS NA PRODUÇÃO DE CHAPAS TERMOPLÁSTICAS**

**DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

JOSUÉ ALBERTON

FLORIANÓPOLIS-SC, 2008

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE POLIPROPILENO,
CARBONATO DE CÁLCIO E POLI(ETILENO-CO-ACETATO DE VINILA)
UTILIZADOS NA PRODUÇÃO DE CHAPAS TERMOPLÁSTICAS**

JOSUÉ ALBERTON

**ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
MESTRE EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**ESPECIALIDADE CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS E APROVADA EM
SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

Prof. Dr. VALDIR SOLDI - ORIENTADOR

**Prof. Dr. Eng. CARLOS AUGUSTO SILVA DE OLIVEIRA
COORDENADOR DO PROGRAMA**

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Eng. MÁRCIO CELSO FREDEL - PRESIDENTE

Prof. Dr. Eng. GUILHERME MARIZ DE OLIVEIRA BARRA

Prof. Dr. Eng. CLÁUDIA SAYER

AGRADECIMENTOS

À Deus e a Nossa Senhora Aparecida,

pela iluminação, força e coragem na conclusão do mestrado. Agradeço pelos caminhos percorridos durante esta jornada de benções e descobertas de novos horizontes.

Aos meus pais, Vilson e Irma, e a minha irmã, Julia,

pela ajuda e compreensão em todo o tempo de estudo.

Ao prof. Dr. Valdir Soldi,

pela confiança, segurança, dedicação, incentivo e competência na orientação do mestrado.

A prof. M. Sc. Marly da Silveira Soldi,

pela confiança, amizade e por contribuir de forma fundamental na realização da pesquisa.

À empresa Plaszom, Zomer Indústria de Plásticos Ltda - Unidade III,

em particular aos Srs. Gleb Berger Zomer e Joelcio Nicoladeli, por manterem sempre abertas as portas viabilizando o andamento do trabalho.

Aos profissionais e colegas de todos os setores da Plaszom - Unidade III,

que contribuíram, direta ou indiretamente, tornando possível a realização deste trabalho.

À empresa Braskem S.A.,

em particular ao Sr. Carlos Alberto Barros Tavares e a Sr. Rosina Coimbra, pelo apoio nas etapas de realização do trabalho.

À empresa Karina Indústria e Comércio de Plásticos Ltda.,

em particular ao Eng. Massayoschi Mario Hociko e ao Sr. Luiz Carlos Pontelli Júnior, por manterem abertas as portas da Karina viabilizando o andamento do trabalho.

RESUMO

No mercado cada vez mais competitivo, a sobrevivência das indústrias depende da redução dos custos de produção e do aumento significativo da produtividade. Estudar as propriedades de compósitos poliméricos utilizados em processos de transformações de polímeros é uma das maneiras encontradas para reduzir os custos. Por outro lado, a possibilidade de empregar tecnologias como a co-extrusão, também apresenta vantagens econômicas. A produção de compósitos poliméricos não pode ser realizada sem que sejam previstos ou calculados os impactos gerados no processamento e as modificações provocadas nas propriedades físicas, químicas, térmicas, mecânicas, morfológicas e reológicas dos materiais. A adição de 30% de CaCO_3 -EVA aumentou a estabilidade térmica do polipropileno na ordem de $32,6^\circ\text{C}$, reduzindo a propriedade referência para projetos de embalagens plásticas, o *DTUL* em 15°C . Volumes mássicos até o limite de 20% da composição de CaCO_3 -EVA podem ser utilizados nas formulações dos compósitos de polipropileno. Acima desse valor, podem ocorrer problemas com a estabilidade do fluxo do material fundido nos processos de extrusão ou co-extrusão, prejudicando, conseqüentemente, as propriedades mecânicas dos compósitos. Para preservar a integridade durante e após o envasamento de produtos, sugere-se que a composição de CaCO_3 -EVA seja utilizada na linha de embalagens projetadas para atender a solicitações mecânicas entre 20 MPa e 30 MPa e térmicas na faixa de 20°C a 50°C .

Palavras-chave: compósitos, polipropileno, chapas termoplásticas

ABSTRACT

In the increasingly competitive market, the survival of industries depends on the reduction of production costs and the significant increase in productivity. The study of the properties of polymer composites used in processing of polymers is one of the ways found to reduce costs. Furthermore, the possibility to employ technologies such as co-extrusion, also has economic advantages. The polymer composites can not be produced without to planning and calculating the impact generated by the process and the changes in physical, chemical, thermal, mechanical, morphological and rheological properties of the materials. The addition of CaCO₃-EVA (30 wt.%) increased the thermal stability of the polypropylene by 32.6°C, reducing the reference property for projects of plastic package, the DTUL, in 15°C. Volumes up to 20 wt.% of the composition of CaCO₃-EVA can be used in the formulations of polypropylene composites. Above this amount, the stability of the flow of molten material in the extrusion or co-extrusion processes and the mechanical properties can be affected. In order to preserve the product integrity during and after the bottling, we suggests to use a composition of CaCO₃-EVA which attends the mechanical demand between 20 MPa and 30 MPa and temperature ranging from 20°C to 50°C, in the designed package line.

Keywords: composites, polypropylene, thermoplastic sheets

LISTA DE FIGURAS

- Figura 4.1** Estrutura da molécula do polipropileno isotático.
- Figura 4.2** Representação gráfica do polipropileno (a) molécula simples em hélice; (b) célula unitária monoclinica; (c) célula unitária hexagonal [9].
- Figura 4.3** Representação da estrutura molecular do mero do poli(etileno-co-propileno) [8].
- Figura 4.4** Estrutura molecular do mero do poli(etileno-co-acetato de vinila) [13].
- Figura 4.5** Consumo estimado de cargas em 2005 na Europa Ocidental [3].
- Figura 4.6** Layout da linha de produção de chapas termoplásticas, medidas em (mm).
- Figura 4.7** Canal de distribuição de uma matriz do tipo “cabide” [18].
- Figura 4.8** Modelo de uma extrusora para o processamento de polímeros [17].
- Figura 4.9** Corte lateral de uma extrusora mostrando as várias funções da rosca [9].
- Figura 4.10** Aglomerado de carga particulada no polímero fundido [8].
- Figura 4.11** Produção de chapas termoplásticas utilizando-se co-extrusoras, medidas em (mm).
- Figura 4.12** Processo de calandragem utilizado na produção de filmes e chapas [8].
- Figura 4.13** Produção de embalagens de polipropileno a partir da chapa termoplástica.
- Figura 5.1** Estrutura do procedimento experimental.
- Figura 5.2** Ilustração dos equipamentos do processo: (1) balança, (2) calandras, (3) extrusora, (4) misturador, (5) moinho, (6) co-extrusora e (7) termoformadora.
- Figura 5.3** Sistema de produção das chapas termoplásticas com compósitos poliméricos.
- Figura 5.4** Corpos de prova obtidos por extrusão e co-extrusão.
- Figura 5.5** Material triturado das chapas extrudadas para confecção dos corpos de prova.
- Figura 5.6** Curva tensão-deformação para um polímero semicristalino mostrando os contornos do corpo de prova durante vários estágios de deformação [39].
- Figura 5.7** Posicionamento dos corpos de prova na máquina universal de ensaios.
- Figura 5.8** Plastômetro de extrusão. (A) carga; (B) êmbolo; (C) aquecedor; (D) termômetro; (E) isolamento; (F) estrutura principal; (G) canal de aquecimento [37].
- Figura 6.1** Faixas de temperaturas dos ensaios 1 a 4.
- Figura 6.2** Faixas de temperaturas dos ensaios 5 a 8.
- Figura 6.3** Faixas de temperaturas dos ensaios 9 a 12.
- Figura 6.4** Faixas de temperaturas dos ensaios 13 a 21.
- Figura 6.5** Densidade dos compósitos poliméricos.

- Figura 6.6** Espectros IR dos polímeros PP (A), PP (B) e PP (C).
- Figura 6.7** Espectro IR do copolímero de poli(etileno-co-propileno).
- Figura 6.8** Espectro IR do polímero A e da composição CaCO₃-EVA.
- Figura 6.9** Espectro IR do PP (A) + CaCO₃-EVA - Ensaios (1 a 4).
- Figura 6.10** Espectro IR do PP (B) + CaCO₃-EVA - Ensaios (5 a 8).
- Figura 6.11** Espectro IR do PP (B) + PP (C) + CaCO₃-EVA - Ensaios (9 a 12).
- Figura 6.12** Curvas *TG* da decomposição térmica dos polímeros A, B e C.
- Figura 6.13** Curvas *TG* (linha sólida) e *DTG* (linha tracejada) da degradação térmica para a composição de CaCO₃-EVA que ocorreu em três estágios.
- Figura 6.14** Curvas *TG* da decomposição térmica dos compósitos do polímero A.
- Figura 6.15** Curvas *DSC* dos compósitos do polímero A (2ª corrida).
- Figura 6.16** Cristalização dos compósitos em função da temperatura.
- Figura 6.17** *DTUL* dos compósitos poliméricos.
- Figura 6.18** Tensão máxima dos compósitos obtidos por extrusão.
- Figura 6.19** Tensão máxima dos compósitos obtidos por co-extrusão.
- Figura 6.20** Alongamento no escoamento dos compósitos obtidos por extrusão.
- Figura 6.21** Alongamento no escoamento dos compósitos obtidos por co-extrusão.
- Figura 6.22** Tensão na ruptura dos compósitos obtidos por extrusão.
- Figura 6.23** Tensão na ruptura dos compósitos obtidos por co-extrusão.
- Figura 6.24** Morfologias das fraturas do processo de extrusão obtidas em ensaio de tração.
- Figura 6.25** Morfologias das fraturas do processo de co-extrusão obtidas em ensaio de tração.
- Figura 6.26** Alongamento até a ruptura dos compósitos obtidos por extrusão.
- Figura 6.27** Alongamento até a ruptura dos compósitos obtidos por co-extrusão.
- Figura 6.28** Módulo de elasticidade dos compósitos obtidos por extrusão.
- Figura 6.29** Módulo de elasticidade dos compósitos obtidos por co-extrusão.
- Figura 6.30** Morfologias das fraturas criogênicas do processo de extrusão.
- Figura 6.31** Morfologias das fraturas criogênicas do processo de co-extrusão.
- Figura 6.32** Taxa de fluidez dos compósitos poliméricos.
- Figura 6.33** Viscosidade dos compósitos de polipropileno a 190°C em função da frequência.

LISTA DE TABELAS

Tabela 5.1	Propriedades dos polímeros A, B e C e da composição CaCO ₃ -EVA.
Tabela 5.2	Formulação dos compósitos poliméricos obtidos por extrusão.
Tabela 5.3	Formulação dos compósitos poliméricos obtidos por co-extrusão.
Tabela 6.1	Medidas descritivas e estimativas estatísticas para a densidade.
Tabela 6.2	Medidas descritivas e estimativas estatísticas para a massa molar e polidispersão.
Tabela 6.3	Medidas das curvas <i>TG</i> para os polímeros A, B e C.
Tabela 6.4	Medidas das curvas <i>TG</i> dos compósitos do polímero A para o primeiro estágio.
Tabela 6.5	Cristalinidade dos compósitos contendo o polímero A.
Tabela 6.6	Medidas descritivas e estimativas estatísticas para a <i>DTUL</i> .
Tabela 6.7	Medidas descritivas e estimativas estatísticas para a tensão máxima.
Tabela 6.8	Medidas descritivas e estimativas estatísticas para o alongamento no escoamento.
Tabela 6.9	Medidas descritivas e estimativas estatísticas para a tensão na ruptura.
Tabela 6.10	Medidas descritivas e estimativas estatísticas para o alongamento até a ruptura.
Tabela 6.11	Medidas descritivas e estimativas estatísticas para o módulo de elasticidade.
Tabela 6.12	Medidas descritivas e estimativas estatísticas para a taxa de fluidez.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	11
2 JUSTIFICATIVA.....	12
3 OBJETIVOS.....	13
3.1 Objetivo geral.....	13
3.2 Objetivos específicos.....	13
4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	14
4.1 Compósito polimérico.....	14
<i>4.1.1 Propriedades dos compósitos poliméricos.....</i>	<i>14</i>
<i>4.1.2 Mistura entre os componentes.....</i>	<i>15</i>
<i>4.1.3 Interação entre fase matriz e fase dispersa.....</i>	<i>15</i>
4.2 Componentes dos compósitos poliméricos.....	16
<i>4.2.1 Polímero: polipropileno.....</i>	<i>16</i>
<i>4.2.2 Copolímero: poli(etileno-co-acetato de vinila).....</i>	<i>18</i>
<i>4.2.3 Carbonato de cálcio (carga).....</i>	<i>18</i>
4.3 Produção de chapas termoplásticas.....	19
<i>4.3.1 Características do processo de extrusão.....</i>	<i>21</i>
<i>4.3.2 Características do processo de co-extrusão.....</i>	<i>22</i>
<i>4.3.3 Características do processo de calandragem.....</i>	<i>23</i>
4.4 Estudos realizados com compósitos de PP/CaCO₃-EVA.....	24
4.5 Compósitos utilizados na indústria de embalagens plásticas.....	25
5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	27
5.1 Planejamento dos experimentos.....	27
5.2 Execução experimental.....	28
<i>5.2.1 Matérias-primas.....</i>	<i>28</i>
<i>5.2.2 Compósitos poliméricos.....</i>	<i>29</i>
<i>5.2.3 Equipamentos.....</i>	<i>31</i>

5.2.4	<i>Produção de chapas termoplásticas</i>	33
5.2.5	<i>Preparação dos corpos de prova</i>	34
5.3	Propriedades medidas	35
5.3.1	<i>Densidade</i>	36
5.3.2	<i>Massa molar e polidispersão</i>	36
5.3.3	<i>Composição e estrutura química</i>	37
5.3.4	<i>Estabilidade térmica, T_m e T_c</i>	37
5.3.5	<i>Resistência à temperatura de deflexão</i>	38
5.3.6	<i>Propriedades mecânicas sob tração</i>	38
5.3.7	<i>Morfologia da superfície de fratura</i>	40
5.3.8	<i>Taxa de fluidez</i>	41
5.3.9	<i>Viscosidade complexa em cisalhamento</i>	42
5.4	Análise estatística dos resultados	42
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
6.1	Preparação dos compósitos poliméricos	43
6.2	Análise da densidade	46
6.3	Caracterização da massa molar	47
6.4	Análise por espectroscopia de infravermelho	48
6.5	Caracterização térmica	54
6.6	Caracterização mecânica	62
6.7	Caracterização morfológica	75
6.8	Propriedades reológicas	78
7	CONCLUSÃO	81
8	PUBLICAÇÃO E SUGESTÃO PARA ESTUDOS	82
9	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	83

1 INTRODUÇÃO

Na busca por materiais alternativos e de baixo custo, a indústria de embalagens plásticas vem desenvolvendo novas tecnologias que contribuam para a redução do custo de produção e que ao mesmo tempo, atendam aos requisitos legais de segurança. É importante lembrar que a ciência e a engenharia, além de trabalhar em prol da sociedade e dos recursos ambientais, busca alternativas para produzir com alta eficiência e reduzir ainda mais os desperdícios.

Um dos polímeros mais utilizados na indústria de terceira geração é o polipropileno. A maior parte do polipropileno comercial é do tipo isotático, podendo ser facilmente moldado por extrusão, co-extrusão, calandragem, termoformagem, entre outros processos de conformação. As cargas são incorporadas aos polímeros com o objetivo de modificar propriedades ou reduzir custos. Em geral, os carbonatos contribuem com mais da metade do consumo de cargas em polímeros e entre eles, o carbonato de cálcio é o mais utilizado [3].

Os compósitos foram preparados através dos processos de extrusão e co-extrusão e posteriormente, caracterizados através da densidade, massa molar, polidispersão, composição e estrutura química, estabilidade térmica, temperaturas de fusão e cristalização, resistência à temperatura de deflexão, propriedades mecânicas sob tração, morfologia da superfície de fratura, taxa de fluidez e viscosidade complexa em cisalhamento.

A produção de compósitos poliméricos não pode ser realizada sem que sejam previstos ou calculados os impactos gerados no processamento e as modificações provocadas nas propriedades físicas, químicas, térmicas, mecânicas, morfológicas e reológicas dos materiais. No conjunto de propriedades medidas nesta pesquisa foram caracterizados os polímeros, a composição de CaCO_3 -EVA e os compósitos produzidos. As avaliações realizadas apresentaram os aspectos envolvidos com as modificações estruturais dos materiais e do desenvolvimento tecnológico de chapas termoplásticas com compósitos poliméricos para a produção de embalagens.

2 JUSTIFICATIVA

No mercado cada vez mais competitivo, a sobrevivência das indústrias depende da redução dos custos de produção e do aumento significativo da produtividade. Por esse motivo, encontrar formas de reduzir os custos e aumentar a produtividade permitirá as indústrias de terceira geração do estado de Santa Catarina desenvolver-se, contribuindo no âmbito social através da geração de empregos e apoiando o crescimento regional sustentável.

Nesse contexto industrial, estudar as propriedades de compósitos poliméricos utilizados em processos de transformações de polímeros é uma das maneiras encontradas para reduzir os custos. Por outro lado, a possibilidade de empregar tecnologias como a co-extrusão apresenta vantagens econômicas, pois consiste na extrusão simultânea de um produto de camada múltipla com elevada produtividade.

A Embalagens Plaszom, Zomer Indústria de Plásticos Unidade III, produz embalagens termoformadas através de chapas planas de polipropileno obtidas pelo processo de extrusão e co-extrusão. No processo industrial, utilizar compósitos de polipropileno, carbonato de cálcio e poli(etileno-co-acetato de vinila) representa uma economia de aproximadamente R\$ 500.000,00 ao ano, devido à redução nas formulações do percentual do polímero polipropileno e aumento do volume de carbonato de cálcio e poli(etileno-co-acetato de vinila).

Nesta unidade industrial, as embalagens plásticas são produzidas através de chapas conformadas por termoformagem. Como as principais funções das embalagens são acondicionar e proteger os alimentos, utilizar compósitos poliméricos afetará diretamente às propriedades estruturais dos materiais, ocasionando alterações que devem ser controladas para evitar problemas que podem comprometer a conservação dos alimentos.

A finalidade do presente trabalho foi preparar e caracterizar compósitos de polipropileno, carbonato de cálcio e poli(etileno-co-acetato de vinila), avaliando através de estudos cuidadosos alterações na estrutura dos materiais e projetando embalagens que atendam às solicitações térmicas e mecânicas em favor da segurança durante e após o envasamento dos produtos.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

O presente trabalho tem por objetivo preparar compósitos de polipropileno, carbonato de cálcio e poli(etileno-co-acetato de vinila) pelos processos de extrusão e co-extrusão para a produção de chapas termoplásticas, caracterizando-se os materiais através da análise de propriedades físicas, químicas, térmicas, mecânicas, morfológicas e reológicas.

3.2 Objetivos específicos

- Preparar e caracterizar os compósitos poliméricos, prevendo a utilização nos processos de extrusão e co-extrusão.
- Projetar embalagens que atendam às solicitações térmicas e mecânicas em favor da segurança durante e após o envasamento dos produtos.
- Avaliar a influência da adição sucessiva da composição de CaCO_3 -EVA nas propriedades dos polímeros.
- Indicar ao processo produtivo, os materiais compósitos que podem ser utilizados nas linhas de produção de embalagens.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 Compósito polimérico

Muitos materiais existentes são produzidos por combinações de propriedades que não podem ser obtidas individualmente por metais, cerâmicas e polímeros. Nesse contexto, o compósito consiste em um material multifásico, em que as fases constituintes devem ser quimicamente diferentes e estarem separadas por uma interface distinta [1]. O compósito polimérico é definido como uma combinação de dois ou mais materiais, cada qual permanecendo com suas características individuais em uma estrutura bifásica constituída pela fase contínua ou matriz (polímero) e pela fase dispersa (cargas), reforçantes ou não [2].

Historicamente, os polímeros atingiram altas cotações no mercado devido à crise do petróleo nos anos 60 e 70. Com o objetivo de reduzir os custos, os transformadores de resinas plásticas começaram a usar cargas minerais. O interesse técnico pelas cargas (*fillers*) surgiu nesse momento, proporcionando importantes descobertas na área de compósitos poliméricos. Com a evolução das pesquisas, a definição de cargas como material de enchimento e sem funções técnicas foi superada. Por analogia, o conceito de reforço utilizado somente para as fibras, também foi redefinido. Dessa maneira, as cargas foram classificadas de acordo com a forma física (fibrosa ou particulada) e pela capacidade de reforço (ativa ou inerte) [2].

O crescimento da indústria de transformação de polímeros ou indústria de terceira geração ocorreu pela substituição de materiais tradicionais, como as cerâmicas e os metais. É pouco provável que polímeros como polietileno, polipropileno e poliestireno sejam capazes de atender a perfis de propriedades que talvez ainda não se encontrem disponíveis. Por isso, esforços estão sendo concentrados para estender as propriedades dos polímeros existentes com o uso de aditivos, componentes de blendas e as cargas, que oferecem uma excelente relação entre custo e benefício [3].

4.1.1 Propriedades dos compósitos poliméricos

Nos materiais compósitos, as propriedades estão relacionadas aos componentes (características e volume mássico percentual) e geometria da fase dispersa (concentração, tamanho,

forma, distribuição e orientação das partículas) [1]. Nas formulações, a funcionalidade das cargas exerce influência em propriedades como resistência mecânica, condutividade, estabilidade dimensional, qualidade superficial, densidade, flamabilidade [3]. Outros estudos realizados com compósitos indicam que as cargas aumentam a viscosidade do material fundido, dificultando o processamento e contribuindo para uma maior propagação de trincas nos materiais plásticos [2].

4.1.2 Mistura entre os componentes

A distribuição dos componentes deve ser homogênea em toda a extensão do compósito polimérico. As cargas incorporadas aos polímeros fundidos modificam as propriedades quando os componentes forem perfeitamente distribuídos. Apenas a boa dispersão promove ampla área de contato entre a carga e o polímero, facilitando a interação entre as cadeias poliméricas e as partículas da carga [4].

4.1.3 Interação entre fase matriz e fase dispersa

Macroscopicamente a adesão pode ser avaliada através da resistência à tensão do compósito. Assumindo-se que a fase dispersa apresente maior resistência que o polímero, o aumento dessa propriedade indica que a matriz transferiu parte das tensões. Na interface, região de contato entre polímero e carga, ocorre transferências de tensões resultantes da deformação elástica longitudinal entre carga e matriz e do contato por fricção entre os componentes. Com o auxílio do microscópio eletrônico de varredura (MEV) é possível observar a ocorrência ou não de adesão entre os componentes de um compósito polimérico [2].

Em outros estudos, as características das nanocargas despertaram grande interesse no desenvolvimento de formulações com polipropileno, sendo constatado que o mecanismo das falhas era iniciado a partir da interface (polímero/carga) e se propagar pela matriz. Para obter alta tenacidade de fratura, a distribuição das nanopartículas deve ser controlada para evitar a formação de aglomerados [5]. Além disso, a ocorrência de delaminação na partícula de cargas como o talco, sugere que a orientação das partículas normal à superfície moldada (direção da força) favoreça a fratura ao longo dos planos de clivagem [2].

4.2 Componentes dos compósitos poliméricos

Os polímeros sintéticos podem ser produzidos através de reações de polimerização por adição ou por policondensação, apresentando cadeia linear, ramificada ou com ligações tridimensionais [6]. As propriedades físicas dos materiais poliméricos estão relacionadas com a resistência das ligações covalentes, rigidez dos segmentos na cadeia polimérica e resistência das forças intermoleculares atuantes na estrutura química [7]. Para melhorar ou modificar propriedades mecânicas, químicas e físicas são introduzidas intencionalmente substâncias exógenas (aditivos), tornando o polímero mais útil para determinado serviço [1]. As cargas (*fillers*) podem ser definidas como materiais sólidos, não solúveis e que são adicionados aos polímeros para diminuir custos ou alterar propriedades [2].

4.2.1 Polímero: polipropileno

O polímero polipropileno (PP) é produzido pela formação de longas cadeias do monômero propeno através de poliadição em lama (catalisador de Ziegler-Natta, heptano, 60°C, 20 psi) ou em fase gasosa (catalisador de Ziegler-Natta, 70-80°C, 230-260 psi) [7].

No arranjo dos átomos em configuração isotática (**Figura 4.1**), o PP tem densidade de 0,90 g/cm³, cristalinidade entre 55% e 70%, temperatura de transição vítrea (T_g) entre -20°C e -5°C, temperatura de fusão cristalina (T_m) entre 165°C e 175°C, densidade do polímero totalmente amorfo e perfeitamente cristalino respectivamente igual a 0,85 g/cm³ e 0,94 g/cm³ [7, 8].

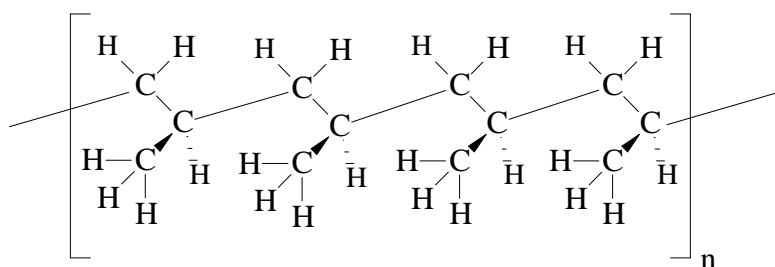


Figura 4.1 Estrutura da molécula do polipropileno isotático.

Devido ao tamanho volumoso do grupo lateral (—CH_3) em comparação com um átomo de H, a molécula de polipropileno não pode assumir a conformação zigzague planar. Os efeitos estéricos do grupo lateral influenciam na predominância da conformação helicoidal. O

menor estado de energia é obtido pela rotação regular de cada mero em 120° ; isto é, em 3/1 hélice (três estruturas de unidades químicas repetidas por rotação) é formada com empacotamento na célula unitária monoclinica [9, 10], como mostra a **Figura 4.2**.

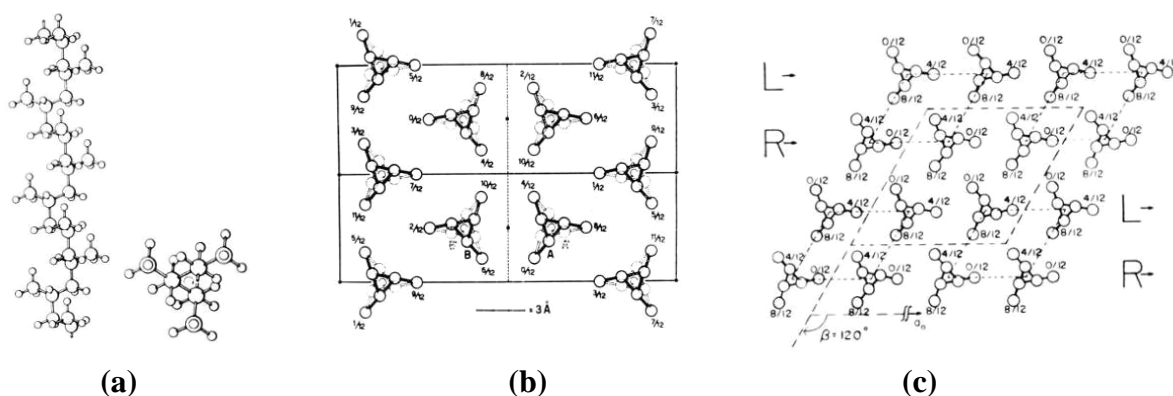


Figura 4.2 Representação gráfica do polipropileno (a) molécula simples em hélice; (b) célula unitária monoclinica; (c) célula unitária hexagonal [9].

As unidades dos monômeros utilizadas na síntese de um polímero podem ser apenas de propeno, resultando em um homopolímero de polipropileno. Existe a possibilidade dos polímeros apresentarem mais de um tipo de mero na estrutura molecular [1], como por exemplo, em uma cadeia constituída de eteno e propeno, podendo ser produzido um copolímero denominado poli(etileno-co-propileno) [11], conforme **Figura 4.3**.

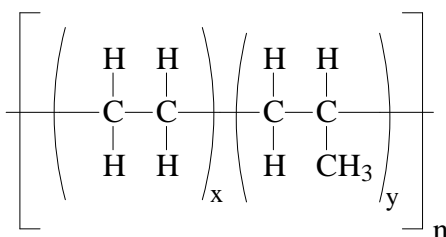


Figura 4.3 Representação da estrutura molecular do mero do poli(etileno-co-propileno) [8].

O polipropileno é um material termoplástico com propriedades mecânicas moderadas e excelente resistência química. As características mecânicas dos plásticos (polímeros) são intermediárias aos valores correspondentes às borrachas e fibras. Os polímeros apresentam um fenômeno característico, a viscoelasticidade, que é um comportamento de sólido elástico e de líquido ao mesmo tempo [1]. Comercialmente e devido a excepcionais propriedades, o polipropi-

leno apresenta alta taxa de crescimento anual. Na indústria de terceira geração, o polímero é transformado em artigos como embalagens de alimentos, sacarias, pára-choques de automóveis e recipientes para uso em fornos de microondas [7].

4.2.2 Copolímero: poli(etileno-co-acetato de vinila)

O copolímero poli(etileno-co-acetato de vinila), comercialmente conhecido pela sigla (EVA), é formado pelo encadeamento de seqüências aleatórias de polietileno e poli(acetato de vinila) [12]. A **Figura 4.4** mostra a estrutura molecular do mero do copolímero.

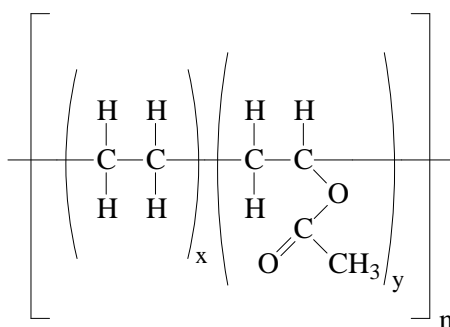


Figura 4.4 Estrutura molecular do mero do poli(etileno-co-acetato de vinila) [13].

O EVA é um material utilizado para melhorar as propriedades de resistência ao impacto do polipropileno isotático [14]. Devido à polaridade parcial do acetato de vinila (AV) no copolímero, o poli(etileno-co-acetato de vinila) pode atuar como compatibilizante entre nanoargilas e poliolefinas (polipropileno) [15].

4.2.3 Carbonato de cálcio (carga)

O consumo global de cargas em 2005 foi igual a 15 milhões de toneladas, representando um valor de aproximadamente 6 bilhões de euros. Cerca de 3,6 milhões de toneladas de cargas foram processadas com resinas plásticas na Europa Ocidental, como mostra a **Figura 4.5**. O carbonato de cálcio (CaCO_3), principal representante do grupo dos carbonatos, apresenta papel importante no mercado, sendo a maior quantidade consumida pelos transformadores de resinas a

base de poli(cloreto de vinila). A aplicação em poliolefinas, poliésteres e elastômeros termoplásticos está crescendo [3].

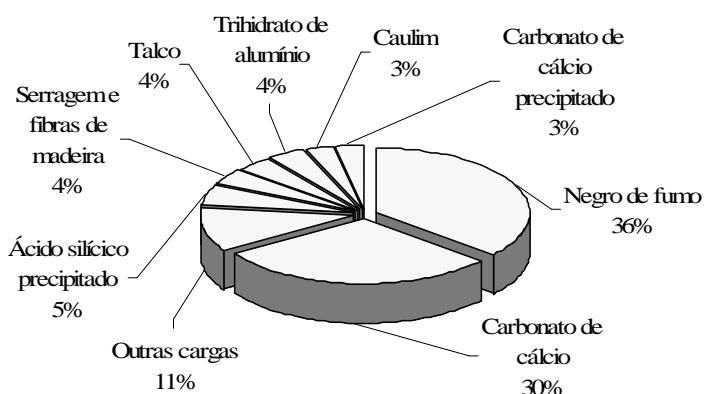


Figura 4.5 Consumo estimado de cargas em 2005 na Europa Ocidental [3].

O carbonato de cálcio é um dos minerais mais abundantes e encontrados em várias formas. É amplamente utilizado como carga na indústria de transformação de polímeros devido ao baixo custo, não abrasividade, atoxidade, baixa absorção de plastificantes, ausência de água de cristalização, resistência à decomposição térmica durante o processamento de composições aos quais são incorporados e por ser uma carga de cor clara [16].

Existem duas formas de CaCO_3 , o natural (calcita) e o sintético (CaCO_3 precipitado). Esse último apresenta um custo muito mais elevado do que o natural, mas confere propriedades superiores ao polímero uma vez que possui menor tamanho de partícula e maior pureza química [2]. O carbonato de cálcio natural é formado principalmente pela calcita, cristal romboédrico ($d = 2,70\text{-}2,72 \text{ g/cm}^3$; dureza Mohs = 3,0 e pH = 9-10). Depósitos comerciais contêm menos que 3% de carbonato de magnésio e traços de outras impurezas, como ferro e enxofre [16].

4.3 Produção de chapas termoplásticas

As chapas termoplásticas são materiais constituídos de polímeros com espessura maior que 0,254 mm (um centésimo de polegada), podendo ser comercialmente produzidas com 4 m de largura [13, 17]. O plástico pode ser definido como um material polimérico de alta massa molar e sólido como produto acabado [13]. De acordo com as características de fusibilidade, os materiais termoplásticos correspondem aos polímeros capazes de serem moldados várias vezes

devido à sua propriedade de tornar-se fluido, sob a ação da temperatura, retornando às características anteriores quando há um decréscimo de temperatura [11]. Os termofixos (termorrígidos) ou polímeros em retículo são os materiais que com o aquecimento amolecem uma vez, sofrem o processo de cura (transformação química irreversível), tornando-se rígidos. Posteriores aquecimentos não alteram mais seu estado físico [13].

Na grande maioria das aplicações, as chapas são produtos semi-manufaturados utilizadas em alguns processos não balanceados de conformação no estado borrachoso como *vacuum forming*, *bubble forming* and *air slip forming*, *plug-assisted pressure forming*, *vacuum back-snap forming*. Nesses processos de orientação biaxial não balanceado está presente a orientação nas duas direções principais (planas) que são igualmente produzidas no componente final [8].

Observando-se a linha de produção de chapas termoplásticas ilustrada na **Figura 4.6**, o conjunto de calandras presente na unidade alisadora opera com baixa rotação até o material fundido entrar em contato com os rolos para ser resfriado e conformado sem variação na espessura. Então, com velocidade constante e uniforme, o material fundido na extrusora é fornecido pela matriz plana (*flat-die*) na direção transversal dos cilindros com largura definida [17].

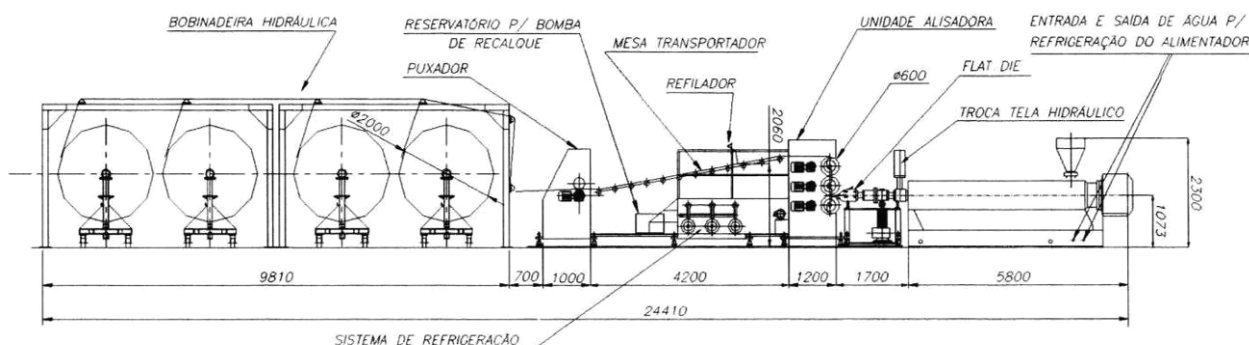


Figura 4.6 Layout da linha de produção de chapas termoplásticas, medidas em (mm).

O fundido originado da extrusora é circular, sendo necessário distribuí-lo de forma apropriada no interior da matriz para ocupar a largura máxima do molde. As configurações do tubo e da matriz “cabide” são projetadas para proporcionar fluido resistente semelhante em todos os elementos do volume desde o canhão até o lábio da matriz (**Figura 4.7**). Se igual resistência for obtida, então a velocidade de fluência, pressão de saída, temperaturas e orientação molecular será uniforme em toda a chapa termoplástica [17].

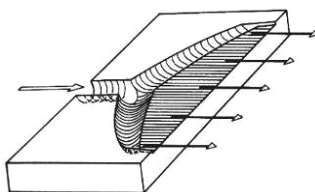


Figura 4.7 Canal de distribuição de uma matriz do tipo “cabide” [18].

4.3.1 Características do processo de extrusão

Na extrusão, o polímero na forma de grãos (*pellets*) ou em pó é alimentado através do funil para o canhão, onde o material é fundido e posteriormente bombeado para dentro da matriz por meio de um parafuso ou rosca sem fim. O equipamento completo, chamado de extrusora (**Figura 4.8**), fornece a energia térmica necessária para fundir o polímero, sendo responsável também pela mistura e homogeneização do material [19]. O processo de extrusão de polímeros consiste na obtenção de produtos conformados por meio da passagem do material fundido com determinada vazão, pressão e temperatura através de uma matriz [20].

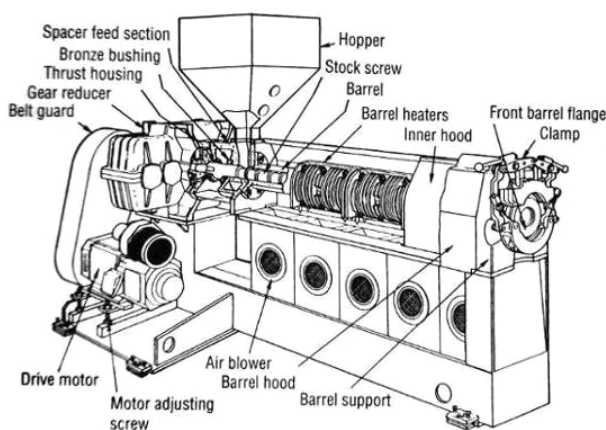


Figura 4.8 Modelo de uma extrusora para o processamento de polímeros [17].

A profundidade do canal do parafuso não é constante em toda a extensão de uma extrusora. As três seções geométricas de uma rosca são identificadas como zonas de alimentação, compressão e dosagem. As várias funções das zonas de uma rosca estão apresentadas de acordo com o esquema da **Figura 4.9**, onde há respectivamente o funil de alimentação ou tremonha, região de transporte do polímero sólido, início da zona de fusão, zona de fusão e zona de pressurização do material no estado fundido [19].

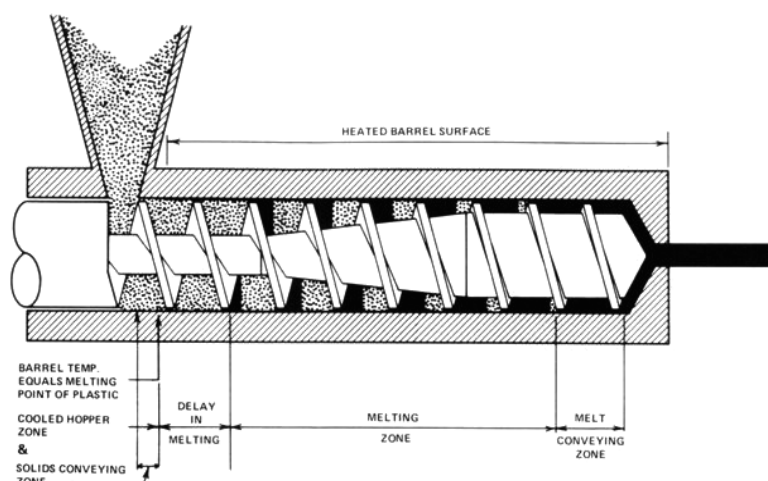


Figura 4.9 Corte lateral de uma extrusora mostrando as várias funções da rosca [9].

Na análise de um aglomerado no estado fundido sob cisalhamento (**Figura 4.10**), a ruptura ocorre com o mínimo de rotação do grupo de partículas e crescente nível de deformação imposta pelo cisalhamento na tensão transferida para a borda do fundido. Quanto mais longo for o caminho percorrido pelos aglomerados no estado fundido, maior será o tempo disponível para cada partícula atingir um estado de dispersão uniforme [8].

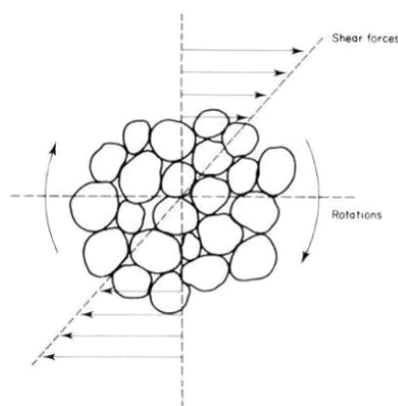


Figura 4.10 Aglomerado de carga particulada no polímero fundido [8].

4.3.2 Características do processo de co-extrusão

O processo de co-extrusão corresponde à extrusão simultânea de dois ou mais materiais saindo de uma só matriz com extrusoras independentes para cada camada formada como

mostra a **Figura 4.11**. Através do tubo de distribuição único, a combinação das camadas é realizada antes da matriz e os vários materiais fluem em uma camada múltipla definida [21].

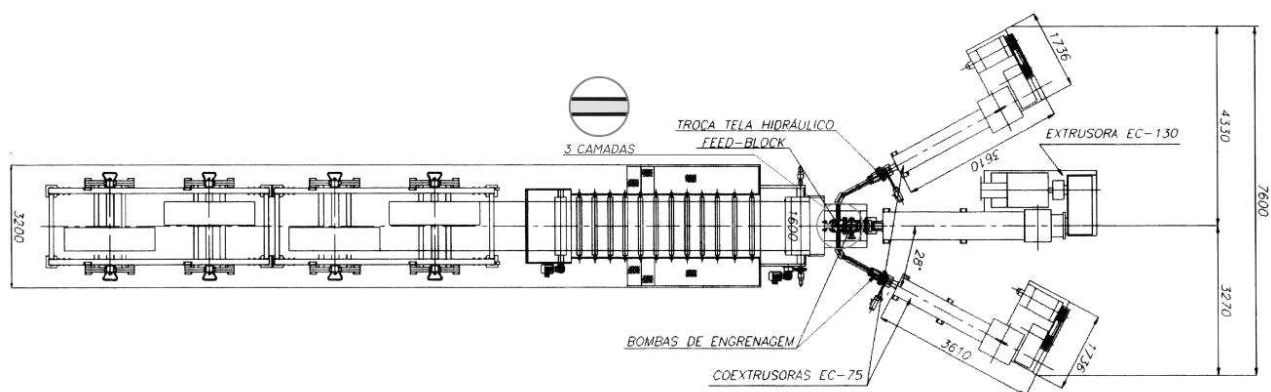


Figura 4.11 Produção de chapas termoplásticas utilizando-se co-extrusoras, medidas em (mm).

Os canhões podem ser posicionados em diferentes ângulos e unidos com diversos adaptadores por duas ou mais extrusoras em uma única matriz. As alimentações laterais são camadas adicionais e mais finas que a camada principal [17]. Os processos de extrusão ou co-extrusão podem ser utilizados em contorno de sólidos (barras, faixas, monofilamentos); produção de condutores ocos (tubulações, canos); na cobertura de fios e cordas; extrusão ou co-extrusão de filme tubular; em filme de matriz estreita (fenda) com resfriamento em água; extrusão ou co-extrusão de filmes e chapas com resfriamento em calandras [8].

4.3.3 Características do processo de calandragem

O sistema de calandragem (**Figura 4.12**) é um processo complementar à extrusão de filmes e chapas sendo utilizado principalmente para produzir filmes em altas velocidades e chapas carregadas com cargas. No processo de calandragem atuam baixas taxas de cisalhamento ($10-100 \text{ s}^{-1}$), sendo provavelmente o único processo envolvendo fluxo de cisalhamento simples unidirecional. Na produção de chapas termoplásticas uma tensão é desenvolvida entre os rolos do sistema de calandragem e consequentemente, após a saída do material do último rolo, as tensões atuantes no polímero fundido estão completamente relaxadas. Além disso, as tensões axiais desenvolvidas pela chapa entre os rolos durante o resfriamento podem introduzir considerável orientação monoaxial, resultante do longo tempo de relaxamento das cadeias moleculares [8].

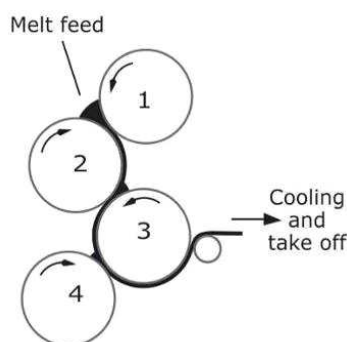


Figura 4.12 Processo de calandragem utilizado na produção de filmes e chapas [8].

4.4 Estudos realizados com compósitos de PP/CaCO₃-EVA

Compósitos de polipropileno e carbonato de cálcio foram preparados em uma extrusora de dupla rosca com volume entre 0% e 32% de CaCO₃. Nesse estudo foram avaliados a influência do tamanho das partículas (0,07 - 1,9 μm), a superfície de tratamento (com e sem ácido esteárico) e a massa molar em massa (*the melt indexer* 0,3 - 24 g/10 min) sobre as propriedades dos materiais. Para medir as propriedades utilizaram-se testes de tração, resistência ao impacto *Izod*, calorimetria diferencial de varredura (*DSC*), microscopia eletrônica de varredura (*MEV*) e ensaios de reologia. Os resultados indicaram aumento no módulo de elasticidade e redução da tensão no escoamento com a quantidade de carga presente. Os experimentos de *DSC* mostraram que o tamanho das partículas não teve influência significativa na temperatura de fusão (T_m) e no calor de fusão do polipropileno (ΔH_f), porém a cristalinidade do polímero foi reduzida com a quantidade presente de CaCO₃, enquanto a T_m mantém-se praticamente constante. Além disso, a incorporação de cargas com volume superior a 20% favoreceu o surgimento de problemas relacionados com a dispersão das partículas na matriz polimérica, diminuindo a tenacidade dos compósitos [22]. Outros estudos sugerem que em blendas de polipropileno e poli(etileno-co-acetato de vinila) três diferentes estruturas poderiam ser separadas: fases contendo domínios amorfos, fases com componentes constituídos exclusivamente por domínios cristalinos e interfaces composta de pequenos cristalitos de PP e EVA [23].

4.5 Compósitos utilizados na indústria de embalagens plásticas

No processo industrial é possível aplicar materiais compósitos de polipropileno, carbonato de cálcio e poli(etileno-co-acetato de vinila) nas composições das chapas termoplásticas. De acordo com HOHENBERGER (2007), os desenvolvimentos científicos e tecnológicos envolvendo o carbonato de cálcio sugerem o uso de grandes quantidades de carga, mantendo-se as melhores propriedades de fluxo e boa qualidade superficial dos produtos.

A transformação de resinas plásticas e a produção de artigos nas mais variadas formas assumiram um lugar de destaque na indústria química. Por apresentar vantagens econômicas, a termoformação é uma das técnicas mais difundidas neste campo, sendo utilizada na fabricação de embalagens (**Figura 4.13**), aparelhos eletrônicos, recipientes para alimentos, dispositivos médicos, entre outros itens, a partir de chapas plásticas [24].



Figura 4.13 Produção de embalagens de polipropileno a partir da chapa termoplástica.

A seguir, são apresentados alguns exemplos de projeção e posterior aplicação das embalagens de polipropileno, conformadas pelo processo de termoformagem e destinadas ao envasamento de produtos.

- Embalagem de polipropileno projetada para atender a elevadas solicitações térmicas e mecânicas. Utiliza-se essa embalagem no envasamento de produtos com temperaturas na faixa de 60°C a 90°C e posterior carregamentos que resistam a tensões no escoamento acima de 30 MPa. Embalagens destinadas ao envasamento de sabão em pasta, doces, requeijão.

- Embalagem de polipropileno projetada para atender a moderadas solicitações térmicas e mecânicas. Utiliza-se essa embalagem no envasamento de produtos com temperaturas na faixa de 20°C a 50°C e posterior carregamentos que resistam a tensões no escoamento entre 20 MPa e 30 MPa. Embalagens destinadas ao envasamento de cosméticos, temperos.
- Embalagem de polipropileno projetada para atender a baixas solicitações térmicas e moderadas solicitações mecânicas. Utiliza-se essa embalagem no envasamento de produtos com temperaturas na faixa de 20°C a 50°C e posterior carregamentos que resistam a tensões no escoamento entre 20 MPa e 25 MPa e a temperaturas na faixa de -20°C a 10°C. Embalagens destinadas ao envasamento de sorvetes, polpas congeladas.

Nos compósitos de polipropileno, a fração mássica representada pela composição CaCO_3 -EVA atua como carga não reforçante. Um dos principais objetivos da aplicação de polipropileno com CaCO_3 -EVA na indústria de embalagens plásticas são os ganhos diretos gerados pela redução dos custos de produção. Geralmente, os volumes percentuais em massa aplicados da composição CaCO_3 -EVA variam entre 1% e 30%.

Por outro lado, conforme já definido, o uso de cargas particuladas como o CaCO_3 dificultam as condições de processamento dos materiais, interferindo nas propriedades dos polímeros [2] e consequentemente, podem exercer influência direta sobre as características das embalagens plásticas.

Neste estudo, os materiais compósitos serão preparados e caracterizados para avaliar a influência nos parâmetros dos processos e nas propriedades dos materiais, projetando embalagens destinadas ao envasamento dos produtos exemplificados anteriormente, que atendam aos pré-requisitos estabelecidos de solicitações térmicas e mecânicas.

5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O procedimento experimental foi desenvolvido de acordo com a metodologia prevista no projeto de pesquisa. O esquema ilustrado na **Figura 5.1** apresenta a estrutura utilizada durante a realização do procedimento experimental.

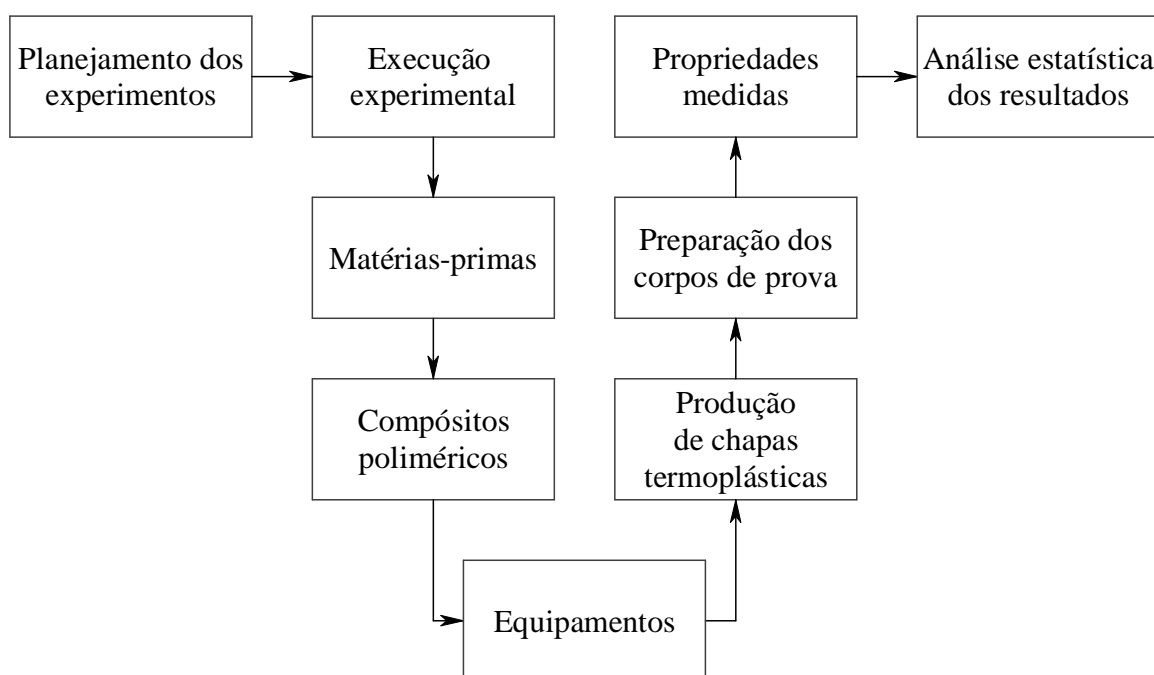


Figura 5.1 Estrutura do procedimento experimental.

5.1 Planejamento dos experimentos

No presente trabalho, o planejamento dos experimentos foi realizado através de fatores estrategicamente manipulados para verificar qual o efeito provocado nos resultados. Em função de variáveis incontroláveis, utilizaram-se replicações para avaliar o erro experimental [25].

Na produção de chapas termoplásticas, o objetivo foi pesquisar a influência dos fatores (A) tipo de polipropileno e (B) fração volumétrica em massa de CaCO_3 -EVA sobre as propriedades dos compósitos poliméricos. Cada um dos fatores (A) e (B) apresentaram respectivamente níveis (a_1, a_2, a_3) e (b_1, b_2, b_3, b_4). O projeto fatorial considerou $3 \times 4 = 12$, o que corresponde a 12 tratamentos (ensaios).

Considerando-se os resultados obtidos em pesquisas científicas [22, 23] e ensaios previamente realizados no processo produtivo, os experimentos com nível superior ao indicado no fator (*B*) tendem a inviabilizar o desempenho da produção, caracterizando efeitos não lineares. Além disso, para avaliar a influência de algumas propriedades sobre os compósitos foram cruzados um único nível do fator (*A*) com todos os níveis do fator (*B*). Essa última combinação representa um projeto fatorial com $1 \times 4 = 4$, o que corresponde a 4 ensaios.

5.2 Execução experimental

Os ensaios foram executados conforme o planejamento dos experimentos onde as matérias-primas foram manipuladas, os equipamentos selecionados e os compósitos poliméricos utilizados na produção de chapas termoplásticas.

5.2.1 Matérias-primas

As matérias-primas foram selecionadas em função dos critérios necessários para a produção de chapas termoplásticas destinadas a conformação por termoformagem e a sua aplicação na produção de embalagens plásticas. Atendendo aos requisitos estabelecidos, foram selecionados três polímeros, todos fornecidos pela Braskem S.A. Um polipropileno (*A*), um polipropileno (*B*) e um copolímero (*C*) de poli(etileno-co-propileno).

A composição contendo carbonato de cálcio e poli(etileno-co-acetato de vinila) foi fornecida pela Karina Indústria e Comércio de Plásticos Ltda na forma de concentrado mineral (*masterbatch*). Para efeitos estéticos, na confecção dos compósitos utilizou-se pequena quantidade de pigmento branco contendo óxido de titânio, também em *masterbatch*, da Multicolor Indústria e Comércio de Pigmentos Ltda.

Segundo informações técnicas dos fornecedores, as principais propriedades dos materiais estão descritas na **Tabela 5.1**. Os diferentes materiais selecionados foram utilizados na preparação dos compósitos poliméricos.

Tabela 5.1 Propriedades dos polímeros A, B e C e da composição CaCO₃-EVA.

Propriedade	Norma	Polipropileno (A)	Polipropileno (B)	Copolímero (C)
Densidade	ASTM D 792-00 ^[26]	0,912±(0,015) g/cm ³	0,90±(0,021) g/cm ³	0,90±(0,016) g/cm ³
Taxa de fluidez (MFR 230/2,16)	ASTM D 1238-04c ^[27]	1,8 g/10 min	1,6 g/10 min	1,3 g/10 min
Tensão no escoamento	ASTM D 638-03 ^[28]	40 MPa	38 MPa	29 MPa
Alongamento no escoamento	ASTM D 638-03 ^[28]	5,9 %	10 %	13 %
Dureza <i>Shore D</i> /15	ASTM D 2240-04 ^[29]	73	71	67
Temperatura de deflexão sob tensão a 455 kPa	ASTM D 648-07 ^[30]	113°C	100°C	71°C
Temperatura de amolecimento <i>Vicat</i> 9,8 N	ASTM D 1525-07 ^[31]	157°C	150°C	135°C
Composição CaCO₃-EVA				
Densidade	ASTM D 792-00 ^[26]	2,116 ± (0,025) g/cm ³		
Dureza <i>Shore D</i> /15	ASTM D 2240-04 ^[29]	67 ± 2,0		
Resistividade volumétrica	ASTM D 257 ^[32]	1,00 × 10 ¹⁴ Ω × cm		
Aditivos poliméricos (ceras, agentes de acoplamento)	-	4 %		
Copolímero poli(etileno-co-acetato de vinila) - EVA	-	16 %		
Carbonato de cálcio (CaCO ₃)	-	80 %		
Tamanho médio das partículas de CaCO ₃	-	2,395 μm		
Resíduo em peneira de 325 mesh (abertura de 44 μm)	ASTM C 136-06 ^[33]	0,015 %		

5.2.2 Compósitos poliméricos

Os compósitos poliméricos foram formulados através do cruzamento de cada nível dos fatores (A) tipo de polipropileno e (B) fração volumétrica em massa da composição CaCO₃-EVA, conforme está apresentado na **Tabela 5.2**. De acordo com o planejamento dos experimentos realizou-se 12 tratamentos com variação dos percentuais mássicos entre os tipos de materiais poliméricos e a composição CaCO₃-EVA.

Tabela 5.2 Formulação dos compósitos poliméricos obtidos por extrusão.

Ensaio	Polipropileno A (%)	Polipropileno B (%)	Copolímero C (%)	CaCO ₃ -EVA (%)	Pigmento (%)
1	95,0			0,0	5,0
2	85,0			10,0	5,0
3	75,0			20,0	5,0
4	65,0			30,0	5,0
5		95,0		0,0	5,0
6		85,0		10,0	5,0
7		75,0		20,0	5,0
8		65,0		30,0	5,0
9			95,0	0,0	5,0
10		75,0	10,0	10,0	5,0
11		55,0	20,0	20,0	5,0
12		35,0	30,0	30,0	5,0

As formulações apresentadas na **Tabela 5.2** correspondem aos compósitos poliméricos obtidos através do processamento por extrusão. Com o objetivo de melhorar a qualidade superficial das embalagens plásticas modificadas pela incorporação de CaCO₃, utilizou-se o processamento por co-extrusão, conforme mostra a **Tabela 5.3**.

Tabela 5.3 Formulação dos compósitos poliméricos obtidos por co-extrusão.

Ensaio	Camada	Polipropileno A (%)	Polipropileno B (%)	Copolímero C (%)	CaCO ₃ -EVA (%)	Pigmento (%)
	E _S	95,0			0,0	5,0
13	I _T	85,0			10,0	5,0
14		75,0			20,0	5,0
15		65,0			30,0	5,0
	E _I	95,0			0,0	5,0
	E _S		95,0		0,0	5,0
16	I _T		85,0		10,0	5,0
17			75,0		20,0	5,0
18			65,0		30,0	5,0
	E _I		95,0		0,0	5,0
	E _S		95,0		0,0	5,0
19	I _T		75,0	10,0	10,0	5,0
20			55,0	20,0	20,0	5,0
21			35,0	30,0	30,0	5,0
	E _I		95,0		0,0	5,0

Nos experimentos do processo de co-extrusão, todos os ensaios utilizaram apenas o polímero polipropileno nas duas alimentações laterais representadas pelas camadas E_S (externa superior) e E_I (externa inferior). A camada I_T (interna) não sofreu alteração em sua formulação quando comparada ao processo de extrusão. Os níveis dos fatores também foram cruzados, exceto para os ensaios com 0% da composição CaCO_3 -EVA, pois os resultados encontrados são semelhantes com os obtidos na extrusão.

O copolímero (C), um poli(etileno-co-propileno) foi utilizado em diferentes proporções com o polímero B para a projeção de embalagens destinadas ao envasamento de produtos com temperaturas na faixa de 20°C a 50°C e posterior carregamentos que resistam a tensões no escoamento entre 20 MPa e 25 MPa e a temperaturas na faixa de -20°C a 10°C. Quando adicionado ao polímero B, o poli(etileno-co-propileno) diminui a temperatura de transição vítrea da blenda polimérica, tornando o material polimérico útil para serviços à baixas temperaturas.

5.2.3 Equipamentos

Por se tratar de um experimento realizado em escala industrial foram utilizados os equipamentos disponíveis no complexo fabril da Plaszom, Zomer Indústria de Plásticos Ltda. O maquinário se encontra em perfeitas condições de funcionamento e em instalações industriais apropriadas para a transformação de polímeros. Em geral, as matérias-primas podem ser disponibilizadas pelo mercado acondicionadas em embalagens contendo 25 kg. Na pesagem dos percentuais das formulações foi utilizada a balança semi-analítica com precisão de duas casas decimais (**Figura 5.2**, item 1).

O misturador metálico com formato cônico e posicionado verticalmente apresenta uma peça helicoidal no seu interior que promove a mistura dos componentes no estado sólido através da elevação por arraste dos materiais até a parte superior e sucessiva recirculação no interior do equipamento executada em altas rotações. Observe no item 4 da **Figura 5.2**, o misturador com o detalhe da hélice no interior da sua estrutura.

O sistema de extrusão e co-extrusão utilizado nos experimentos foi o equipamento para a produção de chapas de polipropileno da marca Rulli Standard (**Figura 5.2**, item 3). Segundo o fabricante, a linha é composta por 1 extrusora com ϕ da rosca de 130 mm e 2 extrusoras com ϕ das roscas de 75 mm. A linha apresenta potência total instalada de 780 kW e os motores das extrusoras de ϕ 130 mm e ϕ 75 mm possuem, respectivamente, 300 HP e 125 HP. As extru-

soras de ϕ 130 mm e ϕ 75 mm, apresentam ângulo da hélice de $17^{\circ} 30'$ e altura do filete na seção de plastificação, respectivamente, igual a 8,38 mm e 4,84 mm. As roscas foram fabricadas com aço nitretado e retificadas, com relação L/D 34:1. A matriz utilizada foi do tipo *flat-die* (matriz-plana) com largura total de 1600 mm.



Figura 5.2 Ilustração dos equipamentos do processo: (1) balança, (2) calandras, (3) extrusora, (4) misturador, (5) moinho, (6) co-extrusora e (7) termoformadora.

O item 6 da **Figura 5.2** apresenta um dispositivo chamado *feed block* que interliga as extrusoras e a matriz plana. Nessa linha de co-extrusão de chapas termoplásticas, o *feed block* (bloco de alimentação) foi projetado exclusivamente para três fluxos de entradas formados por extrusores independentes que distribuem os materiais fundidos em um único tubo onde as camadas já definidas fluem no interior da matriz.

O conjunto de calandras (**Figura 5.2**, item 2) com saída por cima da chapa extrudada ou coextrudada é constituído por três cilindros. As superfícies dos cilindros são retificadas com banho de cromo duro polido e espelhado. Nesse processo de calandragem ocorre o resfriamento, conformação e a orientação molecular dos materiais. A pressão é realizada por 4 pistões hidráulicos e os cilindros resfriados com água proveniente de um sistema de refrigeração instalado no

complexo industrial. Finalmente, a linha completa é formada por puxadores de cilindro duplo e bobinadeiras equipadas com motor individual constituídas por eixo pneumático para cada fuso.

A termoformadora utilizada foi a HF-550 RS da Hece Máquinas e Acessórios Industriais Ltda equipada com o sistema *plug-assisted pressure forming* (item 7, **Figura 5.2**). No processo de termoformagem, uma chapa plástica aquecida é estirada sobre a cavidade de um molde com aplicação de pressão, eventualmente auxiliada por carregamento mecânico direto. Nesse equipamento, a largura e a espessura máxima da chapa correspondem respectivamente a 650 mm e 2,5 mm. Com produção máxima de 25 ciclos/min, a termoformadora apresenta um consumo mínimo de água igual a 40 L/min e uma potência total instalada de 174 kW.

O moinho mecânico da SEIBT Máquinas para Plásticos Ltda apresenta motor com 100 HP e 6 navalhas rotoras. Com velocidade de até 485 rpm, o equipamento apresenta alimentação na parte superior e descarga em compartimento inferior. A **Figura 5.2**, no item 5 ilustra o detalhe do sistema de facas rotativas utilizados em um moinho mecânico.

5.2.4 Produção de chapas termoplásticas

A **Figura 5.3** representa o sistema completo utilizado na produção de chapas termoplásticas com compósitos poliméricos desde as matérias-primas até a obtenção das embalagens.

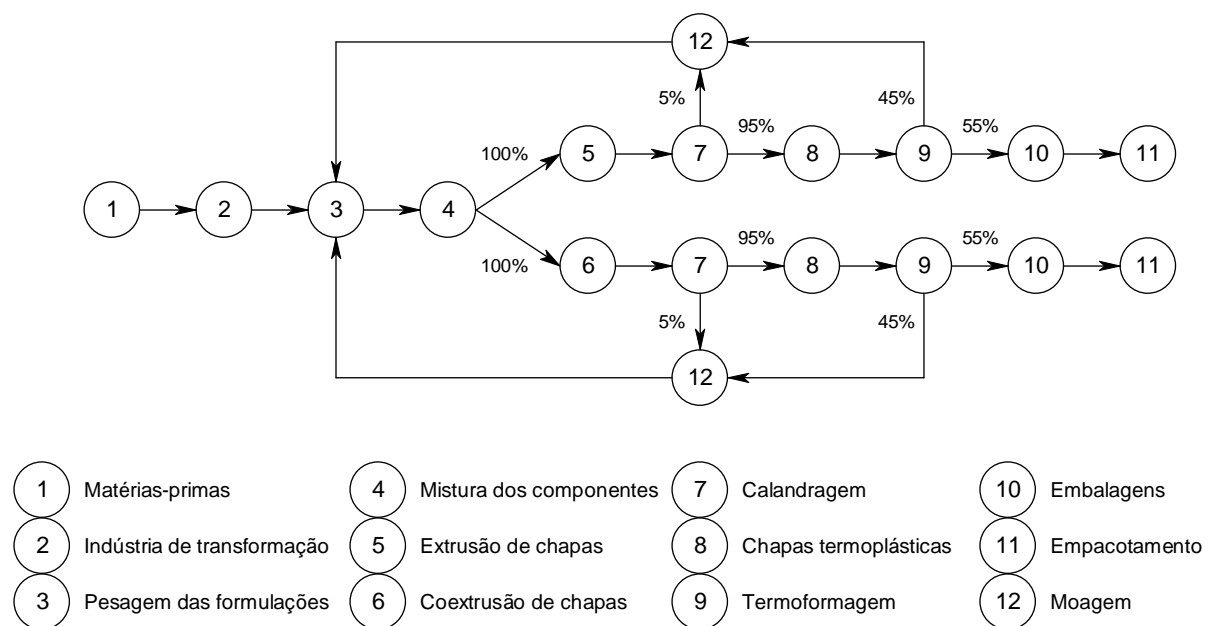


Figura 5.3 Sistema de produção das chapas termoplásticas com compósitos poliméricos.

Em etapa anterior à produção de chapas termoplásticas, o polímero polipropileno foi produzido através da polimerização do monômero propileno ($\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_3$) em uma reação de poliadição com crescimento em cadeia, usando um sistema catalítico estereoespecífico. A composição de CaCO_3 -EVA foi preparada através da interação entre carga inorgânica, agente de acoplamento e polímero. Condições análogas de processamento podem ser observadas na preparação do concentrado de pigmentos, onde os aditivos e o óxido de titânio são incorporados ao polímero através de agentes de acoplamento antes da produção das chapas termoplásticas.

Posteriormente, as matérias-primas são fornecidas para a indústria de transformação de polímeros. As formulações dos compósitos poliméricos foram pesadas e homogeneizadas em misturador de banda helicoidal por aproximadamente 15 min. Utilizando-se os processos de extrusão ou co-extrusão, os compósitos poliméricos foram aplicados na produção de chapas termoplásticas, a temperaturas entre 195°C e 240°C. Através do conjunto de calandras, as chapas foram laminadas e resfriadas entre 25°C e 30°C e o material excedente, correspondente ao volume mássico de 5%, recuperado através dos moinhos de facas.

As chapas produzidas com compósitos poliméricos foram conformadas por termoformagem. Por meio de correias transportadoras, as chapas passam pela estufa, sendo aquecidas até temperatura de moldagem (140°C a 155°C) e posteriormente com o auxílio de *plugs* mecânicos e pressão de ar, resfriadas no interior do molde a 25,0 (± 5) °C. O material excedente da termoformagem, volume mássico igual a 45%, também é reprocessado nos moinhos de facas. Os produtos termoformados através de chapas da extrusão ou da co-extrusão foram empilhados em cartuchos e acondicionados em caixas revestidas internamente com embalagem de polietileno. Em seguida, as caixas foram fechadas e lacradas para evitar qualquer tipo de contaminação.

5.2.5 *Preparação dos corpos de prova*

Os corpos de prova foram confeccionados para os testes de resistência mecânica por solicitação de tração conforme mostra a **Figura 5.4**. Como se observa na sequência numérica, as chapas extrudadas ou coextrudadas com espessura aproximada de 1,00 mm, passaram através do conjunto de calandras. Na linha de produção, as chapas foram conduzidas até a barra de corte onde se encontram posicionadas lâminas especiais de metal separadas com largura de aproximadamente 10,00 mm. Com o auxílio de facas metálicas, os corpos de prova foram coletados nos processos de orientação molecular (extrusão e co-extrusão) e destinados aos ensaios de tração.

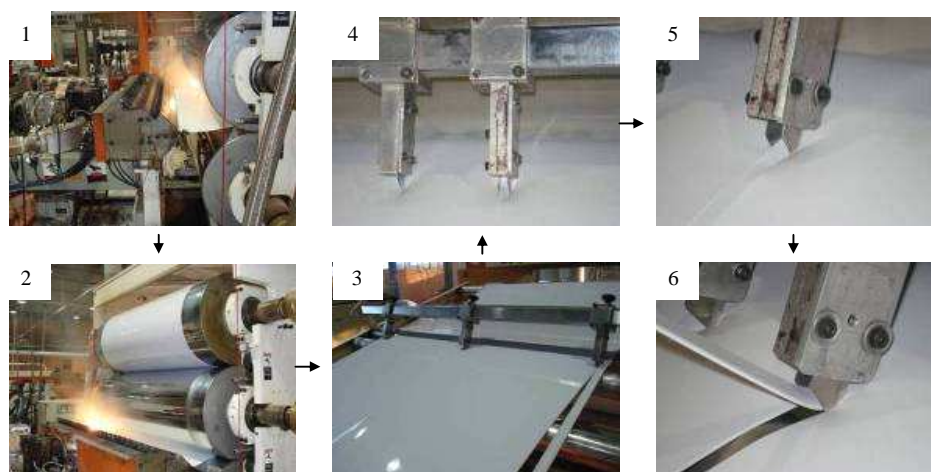


Figura 5.4 Corpos de prova obtidos por extrusão e co-extrusão.

As demais propriedades foram medidas utilizando-se somente as amostras extrudadas. Os corpos de prova foram preparados a partir das chapas termoplásticas trituradas em pequenos tamanhos através do moinho de facas, como mostra a **Figura 5.5**. Na caracterização de algumas propriedades dos compósitos poliméricos, os corpos de prova foram confeccionados de acordo com a norma ASTM (*American Society for Testing and Materials*). Como na co-extrusão, um dos principais objetivos foi obter diferentes camadas simultaneamente em uma só chapa, torna-se desnecessário executar os ensaios E13 a E21.



Figura 5.5 Material triturado das chapas extrudadas para confecção dos corpos de prova.

5.3 Propriedades medidas

Os testes de laboratório foram realizados na Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Karina Indústria e Comércio de Plásticos Ltda e na Braskem S.A. As propriedades dos polímeros (A, B, C), da composição de carbonato de cálcio e poli(etileno-co-acetato de vinila) e

dos compósitos (PP/CaCO₃-EVA) foram determinadas através das principais técnicas de caracterização de propriedades utilizadas para materiais poliméricos.

5.3.1 Densidade

Os materiais poliméricos apresentam densidade na faixa de 0,95 g/cm³ a 2,20 g/cm³. No caso dos polímeros termoplásticos, a densidade depende do grau de cristalinidade, ou seja, da fração volumétrica das fases cristalinas. Quanto maior a fração volumétrica das fases cristalinas, maior será a densidade do material [34]. As medidas da densidade foram realizadas segundo o método do deslocamento descrito na ASTM D792-00 [26]. Os materiais analisados foram fundidos a aproximadamente 185°C e prensados em uma placa de 70×70×6 mm³. Posteriormente, a placa foi submetida a banho termoe estático por 24 h à 22°C e coletadas pequenas amostras para realizar os ensaios. Conforme o princípio de Arquimedes, o valor da densidade dos materiais em g/cm³ foi medido em balança analítica com suporte para densidade a partir da massa do corpo de prova no ar, massa no líquido submerso e densidade do líquido padrão utilizado.

5.3.2 Massa molar e polidispersão

A cromatografia de exclusão por tamanho (*SEC*) ou cromatografia de permeação em gel (*GPC*) é uma técnica de fracionamento das cadeias poliméricas de um polímero, com relação ao volume hidrodinâmico que cada uma delas ocupa em solução [35]. Na cromatografia de exclusão por tamanho determina-se a distribuição da massa molar, permitindo o cálculo da massa molar média em número (\overline{M}_n), em massa (\overline{M}_w), *z*-média (\overline{M}_z) e, também, o índice de polidispersividade (*IP*) [10, 11].

Os ensaios da massa molar e da polidispersão foram realizados de acordo com a ASTM D5296-05 [36], utilizando-se o cromatógrafo de alta temperatura Waters 150 C (*GPC* - Cromatógrafo de Permeação em Gel), equipado com refratômetro diferencial ótico. Nos experimentos, utilizou-se também um conjunto com 3 colunas Shodex tipo *GPC* AT-806 M/S, 1 coluna Tosoh GMHXL-HT e 1 pré-coluna Shodex tipo *GPC* AT-G. As amostras foram injetadas em solução a 0,1% em 1,2,4-triclorobenzeno (*TCB*) estabilizado com butil-hidroxitolueno (*BHT*) e fluxo de 1,0 mL/min a 140°C, sensibilidade do detector = 64 e volume de injeção de

250 μL . Para o cálculo das massas molares foram utilizadas as seguintes constantes de Mark Houwink: ($K = 0,000395$ e $\alpha = 0,726$). A curva de calibração universal foi elaborada com padrões de poliestireno monodispersos e padrões de polietileno linear e polipropileno, na faixa entre 495 g/mol e 8.420.000 g/mol.

5.3.3 Composição e estrutura química

A composição e a estrutura química dos materiais foram analisadas através da espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). A técnica de infravermelho permite realizar análises quantitativas e qualitativas identificando-se, por exemplo, a presença e a concentração de cargas (*fillers*), impurezas e outros componentes. Pela sobreposição dos espectros foram analisadas as principais modificações nos ensaios realizados.

As frequências do infravermelho (*IR*) na faixa do comprimento de onda de 200 cm^{-1} a 4.000 cm^{-1} estão associadas à vibração molecular e aos movimentos de vibração-rotação das moléculas. Considerando-se o grande número de átomos envolvidos, o espectro de absorção do *IR* em polímeros é surpreendentemente simples, pois as severas regras de seleção impedem que as vibrações promovam absorções e, além disso, muitas das vibrações normais têm quase a mesma frequência. A espectroscopia por (*IR*) pode ser aplicada na identificação de componentes das cadeias por análise de grupos funcionais, cristalinidade e em outras análises [10].

A análise de absorção no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi realizada utilizando-se o aparelho ATR da marca Perkin Elmer. Os espectros contêm a identificação e os valores das bandas em escalas convenientes a cada um dos experimentos. A partir das matérias-primas, grânulos ou chapas termoplásticas trituradas em pequenos pedaços foram obtidos os corpos de prova (filmes). Os filmes com espessura padronizada entre 0,50 mm e 0,70 mm foram calandrados a quente e com aquecimento controlado.

5.3.4 Estabilidade térmica, T_m e T_c

Na análise termogravimétrica (*TG*) mede-se a perda de massa na amostra em função da variação da temperatura (T) ou do tempo (t). A *TG* pode ser utilizada para determinar a estabilidade e decomposição térmica dos polímeros; teor de voláteis e de cinzas; presença de umidade;

oxidação térmica degradativa e estudos cinéticos de reações. O equipamento de termogravimetria é constituído basicamente por uma microbalança, forno, programador de temperatura e por um sistema de aquisição de dados via *software* [10]. Os experimentos da análise termogravimétrica (*TG*) foram realizados no equipamento da Shimadzu Mod. TGA 50 com faixa de temperatura de operação entre 25°C e 900°C. Na técnica de calorimetria diferencial de varredura (*DSC*) podem ser obtidas informações sobre as temperaturas de transição em polímeros, como a T_g (temperatura de transição vítrea), a T_c (temperatura de cristalização) e a T_m (temperatura de fusão cristalina) [37]. Além disso, a técnica é aplicada para medidas quantitativas como o calor específico (C_p), calor de fusão (ΔH_f), calor de reação (ΔH_r), calor de cristalização (ΔH_c) [10]. Os ensaios da calorimetria diferencial de varredura foram realizados através do equipamento de *DSC* de fluxo de calor Q200 *Modulated* da TA Instruments, conforme a norma ASTM D3418-03 [38].

5.3.5 Resistência à temperatura de deflexão

A "resistência térmica" de um polímero é uma importante especificação para projetos. O teste *DTUL*, "temperatura de deflexão dos plásticos sob carga de flexão", inicialmente chamado como "teste de distorção ao calor" foi a forma encontrada de fornecer ao projetista a classificação dos polímeros para aplicações em elevada temperatura. O ensaio apresenta algumas limitações técnicas severas, como acontece com os testes de fluência e fadiga, pois o *DTUL* fornece o comportamento do material sob carga aplicada em função da temperatura em um único ponto [21]. No ensaio do *DTUL*, os corpos de prova prensados com $100 \times 12,7 \times 5,0 \text{ mm}^3$ foram apoiados em dois pontos proporcionando um espaço livre de 102 mm. A amostra, inicialmente a temperatura de 23°C e sob aplicação de uma tensão no centro do corpo de prova de $1820 \text{ kPa} \pm 2\%$ foi aquecida em banho térmico com velocidade igual $2,0 (\pm 0,02) \text{ }^\circ\text{C/min}$. A temperatura de deflexão (*DTUL*) foi medida quando a amostra sob carga sofreu uma deformação igual a 0,254 mm.

5.3.6 Propriedades mecânicas sob tração

As propriedades mecânicas dos materiais poliméricos são de interesse científico e tecnológico devido aos requisitos que os polímeros devem atender na maior parte de suas aplica-

ções. Na seleção dos materiais poliméricos, a análise das propriedades mecânicas é essencial para o projeto de um produto. Valores de propriedades mecânicas (resistência à tensão, módulo de elasticidade, elongação) podem servir como base de comparação do desempenho mecânico dos polímeros, assim como para a avaliação dos efeitos decorrentes da modificação do polímero-base (reforços, cargas, aditivos, plastificantes) [35].

Nos ensaios de resistência mecânica sob tração, um corpo de prova com formas e dimensões padronizadas é submetido a uma força de tração uniaxial que tende a alongá-lo [34]. Os ensaios de solitação mecânica sob tração são realizados através de uma deformação à velocidade constante, até a ruptura do material ou até que a tensão ou deformação alcance um valor pré-estabelecido [35]. A resposta obtida para um material semicristalino é uma tensão de tração [1] e os resultados apresentados como curvas do tipo tensão *versus* deformação conforme mostra a **Figura 5.6**.

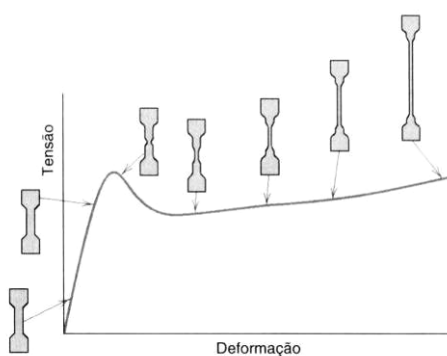


Figura 5.6 Curva tensão-deformação para um polímero semicristalino mostrando os contornos do corpo de prova durante vários estágios de deformação [39].

Os corpos de prova podem ser preparados a partir de moldagem por injeção, ou ainda retirados de chapas extrudadas, placas moldadas por compressão, laminados, tubos, peças acabadas ou semi-acabadas. No caso de peças como chapas com elevada orientação molecular, os corpos de prova para cada conjunto de ensaios devem ser retirados de uma mesma posição e direção. As normas ASTM estabelecem que as condições ambientais de armazenagem dos corpos de prova sejam temperaturas de $23 (\pm 2) ^\circ\text{C}$ e umidade de $50 (\pm 5) \%$ por pelo menos 40 h. Os testes deverão ser executados nas mesmas condições de temperatura e umidade [35].

Os corpos de prova obtidos nos processos de extrusão e co-extrusão foram posicionados na máquina universal de ensaios da marca Emic Mod. 2000 conforme **Figura 5.7**, com o auxílio de garras mecânicas a uma distância de separação igual a 100 mm. Nos experimentos foi

utilizada a célula de carga TRD-26 com capacidade de carregamento igual a 2000 kg e os ensaios mecânicos realizados com velocidade de 25 mm/min. Os resultados obtidos nos experimentos indicam a tensão no escoamento e na ruptura, o alongamento no escoamento e até a ruptura e também, o módulo de elasticidade em tração ou módulo de Young dos materiais compósitos.

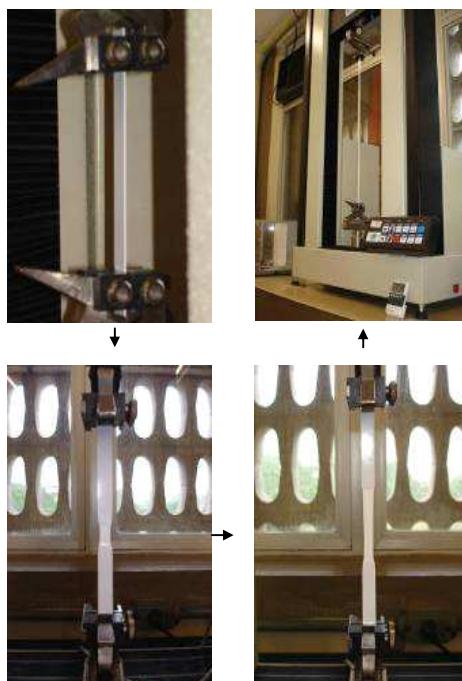


Figura 5.7 Posicionamento dos corpos de prova na máquina universal de ensaios.

5.3.7 Morfologia da superfície de fratura

A microscopia eletrônica de varredura (*MEV*) é geralmente utilizada para a análise das estruturas superficiais ou subsuperficiais das amostras. A *SEM* como também é conhecida, produz imagens tridimensionais e de alta resolução [35]. Nessa técnica, a superfície da amostra é rastreada com um feixe de elétrons refletido ou retroespalhado sendo coletados e então mostrados à mesma taxa de varredura sobre um tubo de raios catódicos. A imagem fotografada representa as características da superfície da amostra [1].

Como a maioria dos polímeros são materiais não condutores é necessário que as amostras sejam revestidas com uma leve camada de metal (ouro, platina) para evitar o acúmulo de carga negativa. Pela *MEV* é possível avaliar o comportamento mecânico do processo de fratura em experimentos de deformação e estudar materiais multifásicos através de fraturas amorfas

obtidas a baixas temperaturas para evitar a deformação plástica [35]. O microscópio eletrônico de varredura utilizado nos experimentos foi o Mod. XL 30 Philips.

5.3.8 Taxa de fluidez

A taxa de fluidez (*the melt indexer*) é a medida do fluxo de polímeros no estado fundido através de um orifício padronizado sob determinada temperatura e carga aplicada. Pode ser utilizada para diferenciar as resinas em termos de massa molar, pois a quantidade de material extrudado diminui com o aumento da massa molar. A **Figura 5.8** apresenta o equipamento chamado de plastômetro de extrusão. O orifício final tem diâmetro de 2,095 mm e comprimento de 8 mm com L/D igual a 3,82 [21].

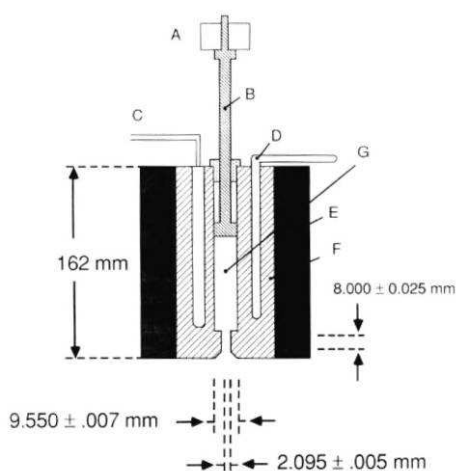


Figura 5.8 Plastômetro de extrusão. (A) carga; (B) êmbolo; (C) aquecedor; (D) termômetro; (E) isolamento; (F) estrutura principal; (G) canal de aquecimento [37].

Os experimentos foram realizados conforme norma ASTM D1238-04c [27] em um plastômetro automático da marca Gottfert. No canal aquecido a 230°C foram adicionados aproximadamente 15,0 g de resina em *peletts* ou moída. O material permaneceu durante 5 min no interior da câmara de aquecimento para ser fundido sem sofrer nenhum tipo de tensão. Posteriormente, uma carga de 21,6 N foi aplicada e a resina forçada através do orifício. O valor da taxa de fluidez foi calculado em gramas (g) de resina extrudada por 10 min de extrusão (g/10 min).

5.3.9 Viscosidade complexa em cisalhamento

Os reômetros de tensão controlada aplicam uma tensão de cisalhamento ao material e a resposta do material será uma deformação de cisalhamento ou uma taxa de cisalhamento. Quando um polímero está fluindo atuam sobre ele forças de arraste, gravitacionais, intermoleculares e forças provocadas pelos gradientes de pressão [40]. Esses reômetros são importantes para estudar o processamento de polímeros, como por exemplo, na matriz de extrusão, o polímero flui devido a um gradiente de pressão ($P = F/A = \tau$). Logo, no reômetro de tensão controlada, aplica-se uma tensão (equivalente a uma pressão) e mede-se a deformação resultante [35].

No ensaio em regime oscilatório é possível separar a contribuição elástica (η'' é a viscosidade imaginária) da contribuição viscosa (η' é a viscosidade dinâmica) na propriedade total do polímero em relação ao tempo (t) ou frequência (ω). Uma dessas propriedades é conhecida como viscosidade complexa ($\eta^* = \eta' - i\eta''$) que relaciona a tensão de cisalhamento com a taxa de cisalhamento [19]. A medida da viscosidade complexa (η^*) foi realizada no reômetro rotacional SR 5000 Rheometrics com tensão controlada e geometria de placas paralelas, a 190°C, 500 Pa e frequência de 0,1 a 250 rad/s. Os corpos de prova foram moldados por compressão na forma de uma placa com 1,5 mm de espessura. Para diminuir a incerteza gerada com as medidas experimentais, os ensaios foram realizados em duplicata.

5.4 Análise estatística dos resultados

A pesquisa científica foi realizada por amostragem. Os resultados obtidos com os experimentos são variáveis quantitativas, podendo ser explorados por medidas descritivas como a média (\bar{x}), o desvio padrão (s) e o coeficiente de variação (cv). As medidas das propriedades dos compósitos poliméricos foram realizadas de forma independente e sob as mesmas condições, constituindo uma amostra aleatória simples. Aplicando-se a estatística indutiva é possível tirar conclusões sobre uma população, a partir dos dados de uma amostra. Quando o desvio padrão (σ) da população for desconhecido, o procedimento é substituir pelo desvio padrão (s) amostral. Para amostras pequenas ($n \leq 50$), pode-se utilizar a *distribuição t de Student*, que considera $(n - 1)$ graus de liberdade. Além disso, o erro amostral máximo tolerado (E_0) pode ser analisado através do tamanho n da amostra e do nível de confiança (γ) [25].

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Preparação dos compósitos poliméricos

Nas formulações correspondentes aos ensaios 1 a 12, os compósitos poliméricos foram produzidos pelo processo de extrusão (**Tabela 5.2**). As chapas foram confeccionadas nas dimensões 1080 mm de largura e 1,0 mm de espessura. No interior do canhão da extrusora foram colocadas três telas posicionadas na direção do fluxo do material fundido, sendo respectivamente, duas de 40 mesh (abertura de 420 μm) e uma de 60 mesh (abertura de 250 μm). As temperaturas do processamento por extrusão dos ensaios 1 a 4, 5 a 8 e 9 a 12 são mostradas respectivamente nas **Figuras 6.1, 6.2 e 6.3**.

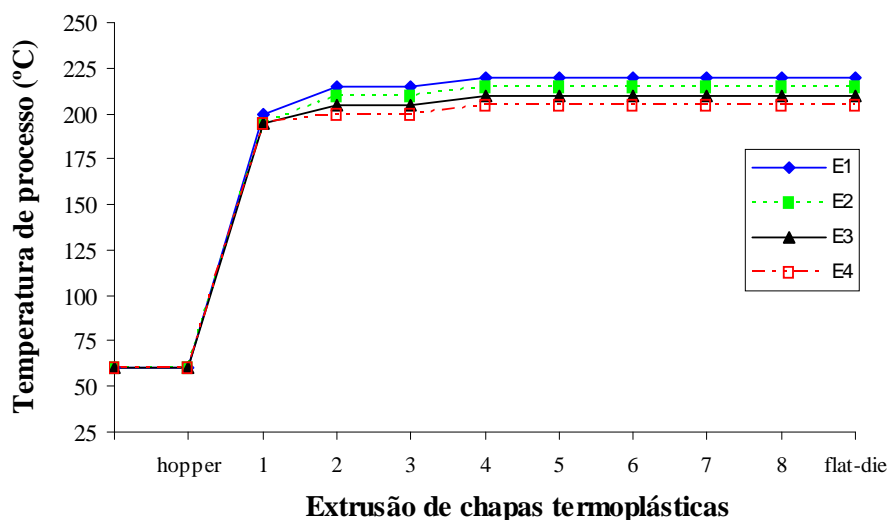


Figura 6.1 Faixas de temperaturas dos ensaios 1 a 4.

Os resultados indicaram que a adição sucessiva de 10% em massa da composição de CaCO_3 -EVA ao polipropileno A (ensaios 1 a 4), reduziu a temperatura de processamento das chapas termoplásticas. O polipropileno B (ensaios 5 a 8) requer temperaturas de processamento mais elevadas que o polipropileno A ($\overline{M}_w = 395 \times 10^3 \text{ g/mol}$), pois o polímero B possui maior massa molar ($\overline{M}_w = 407 \times 10^3 \text{ g/mol}$) e consequentemente menor MFR (taxa de fluidez), conforme dados da **Tabela 5.1**. Os resultados também indicaram que a adição sucessiva de 10% da composição de CaCO_3 -EVA reduziu a faixa de temperatura do processo.

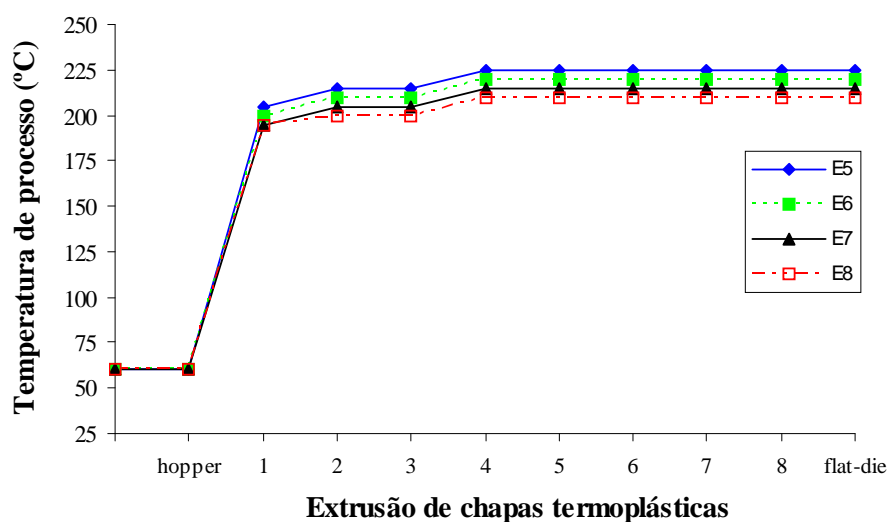


Figura 6.2 Faixas de temperaturas dos ensaios 5 a 8.

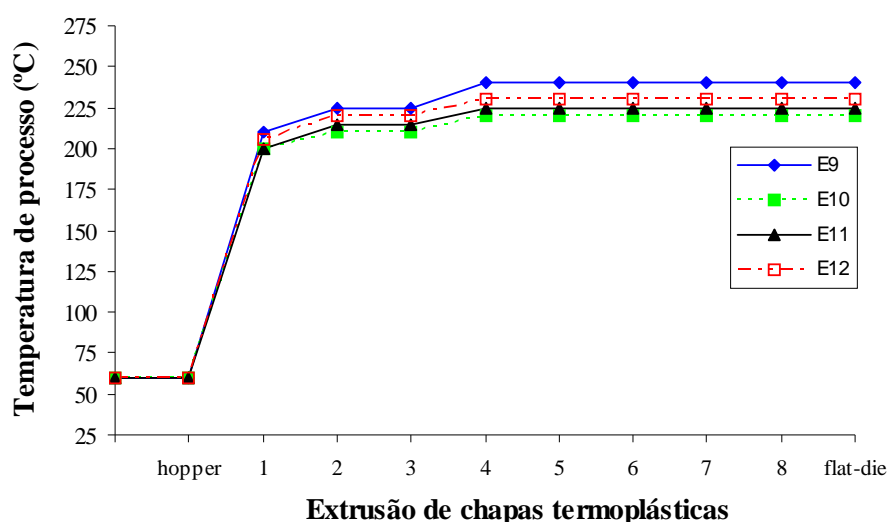


Figura 6.3 Faixas de temperaturas dos ensaios 9 a 12.

Nos ensaios 10 a 12 foram adicionadas às formulações frações mássicas equivalentes a 10%, 20% e 30% do copolímero C e da composição de CaCO_3 -EVA. Conforme mostra o ensaio “E9”, o copolímero de poli(etileno-co-propileno) apresentou temperatura de processamento em torno de 240°C. Como o copolímero tem MFR igual a 1,3 g/10 min foram exigidos maiores faixas de temperaturas para manter o fluxo do material fundido. A adição sucessiva de 10% da composição de CaCO_3 -EVA ao polipropileno B e ao copolímero C tende a reduzir a temperatura para a produção de chapas termoplásticas. Este fato não foi observado claramente no gráfico da **Figura 6.3**, pois nos ensaios “E12”, “E11” e “E10” foram adicionados respectivamente 30%, 20%, 10% em massa do copolímero C, favorecendo o aumentando da temperatura do processo.

Nas formulações correspondentes aos ensaios 13 a 21 (**Tabela 5.3**), os compósitos poliméricos foram produzidos pelo processo de co-extrusão mantendo-se as mesmas condições da extrusão quanto aos parâmetros de operação e faixas de temperaturas. Como nos experimentos da co-extrusão, a camada I_T (interna) não sofreu alteração nas formulações, as temperaturas do processo são equivalentes aos ensaios da extrusão. Para os ensaios 13 a 21, as duas alimentações laterais representadas pelas camadas E_S (externa superior) e E_I (externa inferior), apresentaram temperaturas como mostra a **Figura 6.4**. Nos ensaios 13 a 15 utilizaram-se nas camadas E_S e E_I de co-extrusão o polipropileno A, e para os ensaios 16 a 21, apenas o polipropileno B. As faixas de temperaturas para todos os ensaios realizados tanto da extrusão como da co-extrusão podem apresentar variação de $\pm 10^\circ\text{C}$. Em todas as figuras do processamento por extrusão ou coextrusão, *hopper* é o funil de enchimento ou tremonha e *flat-die* refere-se a matriz-plana.

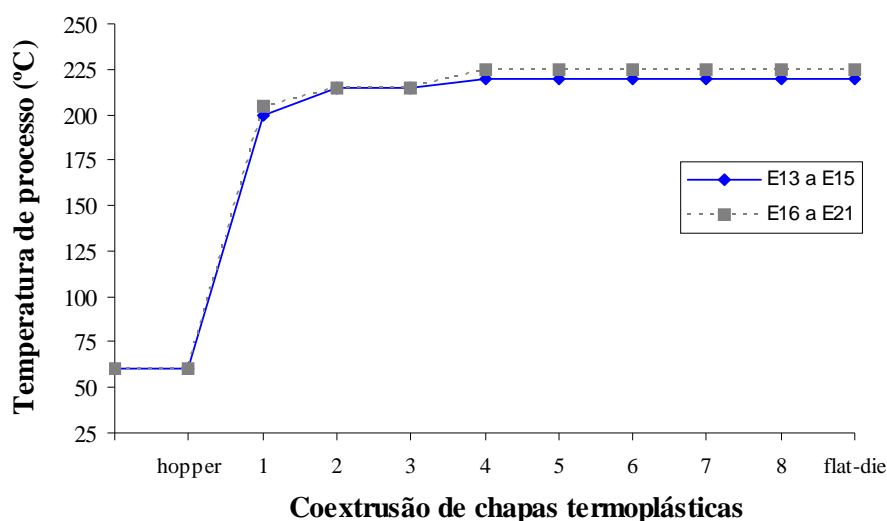


Figura 6.4 Faixas de temperaturas dos ensaios 13 a 21.

Através da produção de chapas termoplásticas pelo processo de co-extrusão foi possível conservar as propriedades da superfície da embalagem plástica conferida pelo polímero sem a presença da composição de CaCO_3 -EVA. Para os ensaios realizados, as temperaturas médias registradas para o conjunto de calandras foram de $30 (\pm 5)^\circ\text{C}$. Além disso, os resultados mostraram que com o aumento do volume mássico de CaCO_3 -EVA, a temperatura de processamento dos compósitos poliméricos foi reduzida gradativamente em 5°C , devido, provavelmente, a redução do fluxo mássico de polipropileno no estado fundido.

6.2 Análise da densidade

A caracterização física dos compósitos poliméricos foi realizada com a medida da densidade (**Figura 6.5**). Nesse ensaio foram cruzados os fatores (A) tipo de polipropileno e (B) fração volumétrica em massa de CaCO_3 -EVA conforme **Tabela 5.2**. O projeto fatorial considerou $3 \times 4 = 12$, o que corresponde a 12 tratamentos (ensaos).

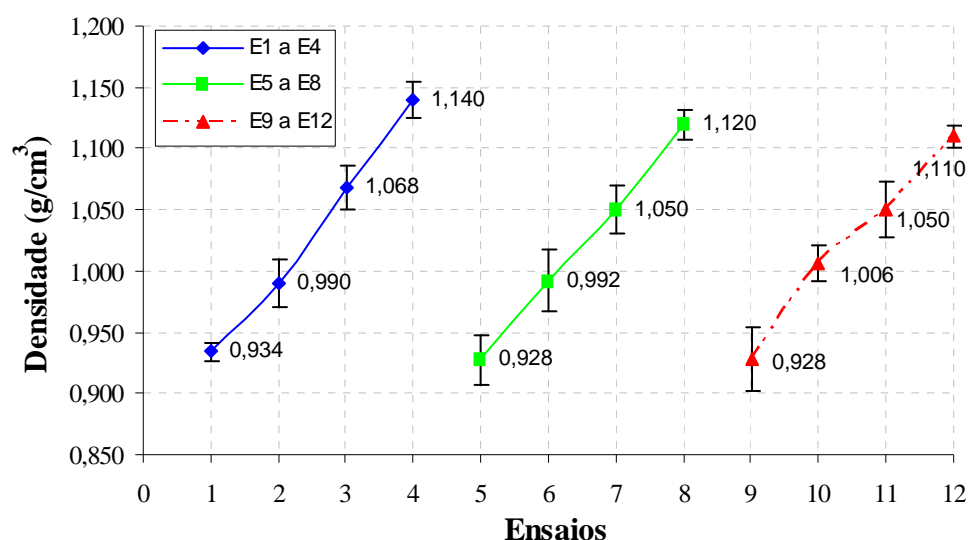


Figura 6.5 Densidade dos compósitos poliméricos.

De acordo com os resultados obtidos, a densidade dos compósitos aumentou com a adição sucessiva de 10% de CaCO_3 -EVA nas formulações envolvendo os diferentes tipos de polipropileno. Como a densidade da composição CaCO_3 -EVA é igual a $2,116 \pm (0,025) \text{ g/cm}^3$, comparando-se com $0,90 \text{ g/cm}^3$ para os polímeros, os resultados mostraram claramente que a presença de micropartículas de carbonato de cálcio nas formulações, elevou a densidade dos compósitos poliméricos.

Conforme dados experimentais na **Tabela 6.1**, por *t de Student* foi possível garantir que os resultados obtidos apresentaram um intervalo de confiança de 95%. Ou seja, para a medida da densidade do ensaio 2, pode-se afirmar com 95% de precisão uma margem de erro de $\pm 0,020 \text{ g/cm}^3$. Além disso, como o tamanho da amostra é $n = 5$, o erro amostral máximo cometido para o intervalo de confiança de 95% foi $E_0 \geq 0,014 \text{ g/cm}^3$ e para 99% de $E_0 \geq 0,018 \text{ g/cm}^3$.

Tabela 6.1 Medidas descritivas e estimativas estatísticas para a densidade.

Ensaio	Densidade (g/cm ³)						
	\bar{x}	s	$cv\ (%)$	IC (μ , 95%)			$n = 5$
				\bar{x}	\pm	$t_{95\%} \frac{s}{\sqrt{n}}$	$z_{95\%} \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \leq E_0$
1	0,934	0,005	0,586	0,934	\pm	0,007	0,005
2	0,990	0,016	1,597	0,990	\pm	0,020	0,014
3	1,068	0,015	1,389	1,068	\pm	0,018	0,013
4	1,140	0,012	1,074	1,140	\pm	0,015	0,011
5	0,928	0,016	1,771	0,928	\pm	0,020	0,014
6	0,992	0,020	2,066	0,992	\pm	0,025	0,018
7	1,050	0,016	1,506	1,050	\pm	0,020	0,014
8	1,120	0,010	0,893	1,120	\pm	0,012	0,009
9	0,928	0,020	2,208	0,928	\pm	0,025	0,018
10	1,006	0,011	1,133	1,006	\pm	0,014	0,010
11	1,050	0,019	1,782	1,050	\pm	0,023	0,016
12	1,110	0,007	0,637	1,110	\pm	0,009	0,006

O aumento da densidade dos materiais compósitos influenciou na medida da espessura da chapa termoplástica destinada à produção de embalagens pelo processo de termoformagem. Para manter as especificações técnicas dos produtos será necessário reduzir a espessura proporcionalmente ao volume mássico de CaCO₃-EVA presente nas formulações.

6.3 Caracterização da massa molar

Os polímeros apresentam propriedades específicas resultantes da elevada massa molar [10, 11]. Como o objetivo deste estudo é caracterizar os materiais compósitos que utilizam os polímeros A, B e C foram medidas as massas molares médias em número (\overline{M}_n), massa molar média em massa (\overline{M}_w), massa molar z -média (\overline{M}_z) e também o índice de polidispersidade (IP).

O quociente de $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ produz uma medida de largura de distribuição e, quanto mais afastado de um por esse quociente, mais larga a distribuição da massa molar, ou ainda, mais heterogêneo é o material em estudo [10]. Conforme dados experimentais na **Tabela 6.2**, por *t de Student* foi possível garantir que os resultados obtidos apresentaram um intervalo de confiança de 90%. Ou seja, para as medidas da massa molar média \overline{M}_n , \overline{M}_w , \overline{M}_z e do IP para o po-

límero A, pode-se afirmar com 90% de precisão uma margem de erro de $\pm 3,157 \times 10^3$ g/mol, $\pm 31,570 \times 10^3$ g/mol, $\pm 129,437 \times 10^3$ g/mol e $\pm 0,199$. Além disso, a **Tabela 6.2** mostra os cálculos do erro amostral máximo cometido para o intervalo de confiança de 95% e 99%.

Tabela 6.2 Medidas descritivas e estimativas estatísticas para a massa molar e polidispersão.

Polímero	\overline{M}	Massa molar ($\times 10^3$ g/mol) e índice de polidispersidade (IP)							
		\overline{x}	s	cv (%)	IC (μ , 90%)			$n = 2$ $z_{95\%} \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \leq E_0$	$n = 2$ $z_{99\%} \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \leq E_0$
					\overline{x}	\pm	$t_{90\%} \frac{s}{\sqrt{n}}$		
A	\overline{M}_n	75,500	0,707	0,937	75,500	\pm	3,157	0,980	1,288
	\overline{M}_w	395,000	7,071	1,790	395,000	\pm	31,570	9,800	12,880
	\overline{M}_z	1213,500	28,991	2,389	1213,500	\pm	129,437	40,180	52,808
	IP	5,232	0,045	0,854	5,232	\pm	0,199	0,062	0,081
B	\overline{M}_n	86,000	0,141	0,164	86,000	\pm	0,631	0,196	0,258
	\overline{M}_w	407,000	2,828	0,695	407,000	\pm	12,628	3,920	5,152
	\overline{M}_z	1126,000	31,113	2,763	1126,000	\pm	138,908	43,120	56,672
	IP	4,733	0,025	0,531	4,733	\pm	0,112	0,035	0,046
C	\overline{M}_n	113,000	1,414	1,252	113,000	\pm	6,314	1,960	2,576
	\overline{M}_w	442,000	5,657	1,280	442,000	\pm	25,256	7,840	10,304
	\overline{M}_z	1223,500	2,121	0,173	1223,500	\pm	9,471	2,940	3,864
	IP	3,912	0,099	2,531	3,912	\pm	0,442	0,137	0,180

Os resultados mostraram as médias da massa molar dos polímeros A, B e C produzidos pelo processo de síntese por poliadição. A medida da distribuição da massa molar foi realizada através do índice de polidispersidade (*IP*), obtido pelo quociente ($\overline{M}_w/\overline{M}_n$). De acordo com os resultados obtidos, o copolímero C, apresentou distribuição mais estreita da massa molar (*IP* = 3,912), quando comparado com os polímeros B (*IP* = 4,733) e A (*IP* = 5,232).

6.4 Análise por espectroscopia de infravermelho

A análise da composição e estrutura química dos materiais foi realizada por espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR). Os espectros individuais das amostras dos polímeros A, B, C estão apresentados na **Figura 6.6**.

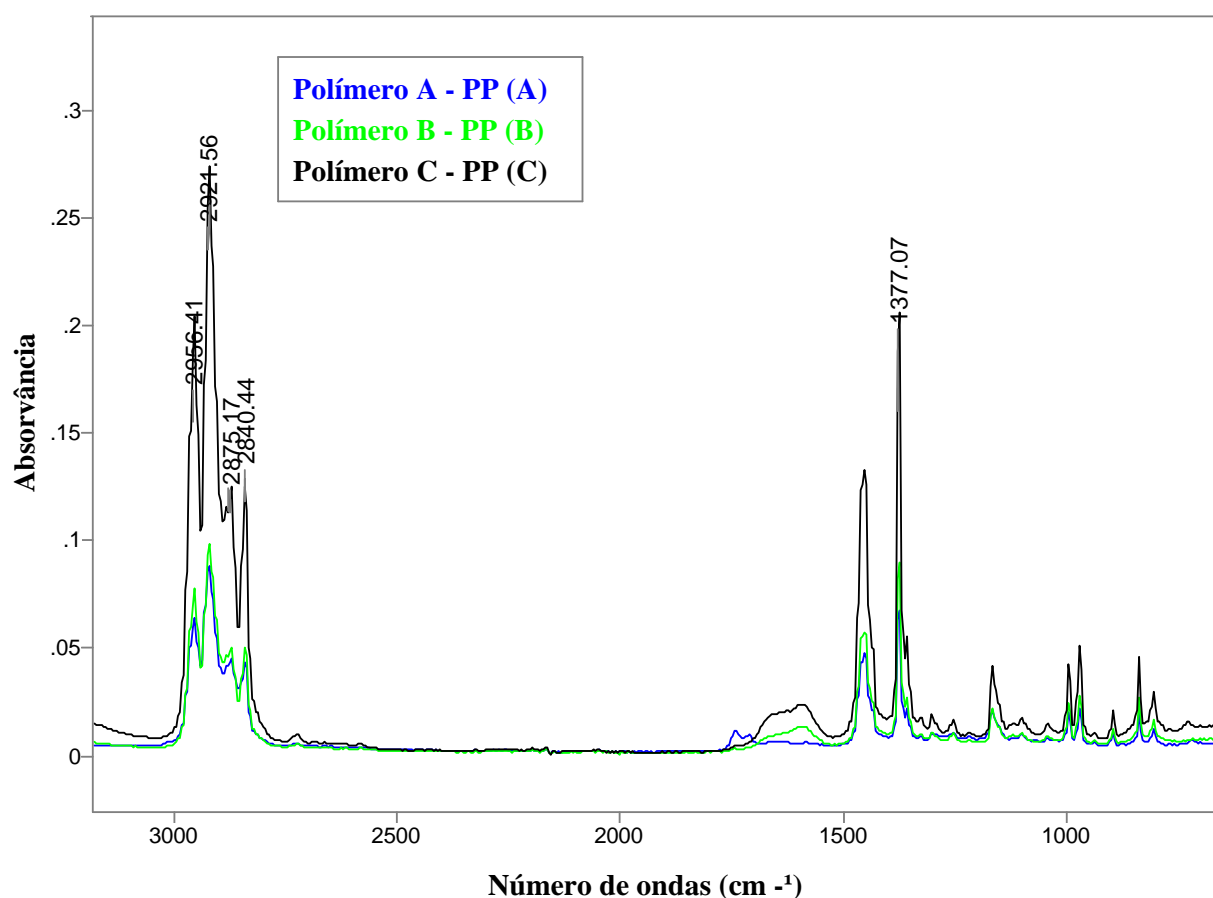


Figura 6.6 Espectros IR dos polímeros PP (A), PP (B) e PP (C).

Os resultados obtidos com a sobreposição dos espectros dos polímeros mostraram a presença de quatro bandas características localizadas entre 3000 cm^{-1} e 2750 cm^{-1} (2956 cm^{-1} ; 2921 cm^{-1} ; 2875 cm^{-1} ; 2840 cm^{-1}). Outra banda identificada e comum para todos os materiais foi em 1377 cm^{-1} . De acordo com a literatura [41], a estrutura química do mero de polipropileno consiste em grupos metileno ($>\text{CH}_2$) e metino ($>\text{CH}-$) alternados, com cada unidade de repetição contendo um grupo metil ($-\text{CH}_3$). No polipropileno, as bandas do grupamento metil ($-\text{CH}_3$) aparecem com vibrações tipo deformação em 1377 cm^{-1} e estiramento assimétrico e simétrico ($\text{C}-\text{H}$), respectivamente, em 2956 cm^{-1} e 2875 cm^{-1} . As vibrações de estiramento do CH_2 ocorrem em 2921 cm^{-1} e 2840 cm^{-1} .

Pela análise dos espectros identificaram-se claramente os grupos que constituem a estrutura química do polipropileno. Segundo informações técnicas do fornecedor, os polímeros A e B são isotáticos. De acordo com o sistema catalítico estereoespecífico, o polipropileno pode ser produzido em três arranjos atômicos distintos, entre eles, isotático, sindiotático e atático. No entanto, o polipropileno isotático confere as melhores propriedades ao material, sendo a forma mais

produzida comercialmente. O polipropileno sindiotático é produzido em pequena escala para algumas aplicações específicas e o atático aparece como subproduto das formas isotática e sindiotática. Como no estudo foi utilizado o polímero C, um copolímero de poli(etileno-co-propileno), a **Figura 6.7** mostra uma pequena banda entre 732 cm^{-1} associada com o etileno, confirmando, portanto, a formação do copolímero de adição (C). Em geral, os monômeros usados na produção do copolímero de poli(etileno-co-propileno) contém, além de unidades de propileno, pequena quantidade de etileno (até cerca de 4%). Como um grupo metino ($>\text{CH}-$) separa de cada lado a unidade do CH_2 no espectro do polipropileno [41], a deformação do tipo balanço na banda CH_2 próxima a 730 cm^{-1} é característica apenas do polietileno. O polímero C é um copolímero randômico de polipropileno, pois o comonômero etileno é inserido aleatoriamente na cadeia durante o processo de copolimerização.

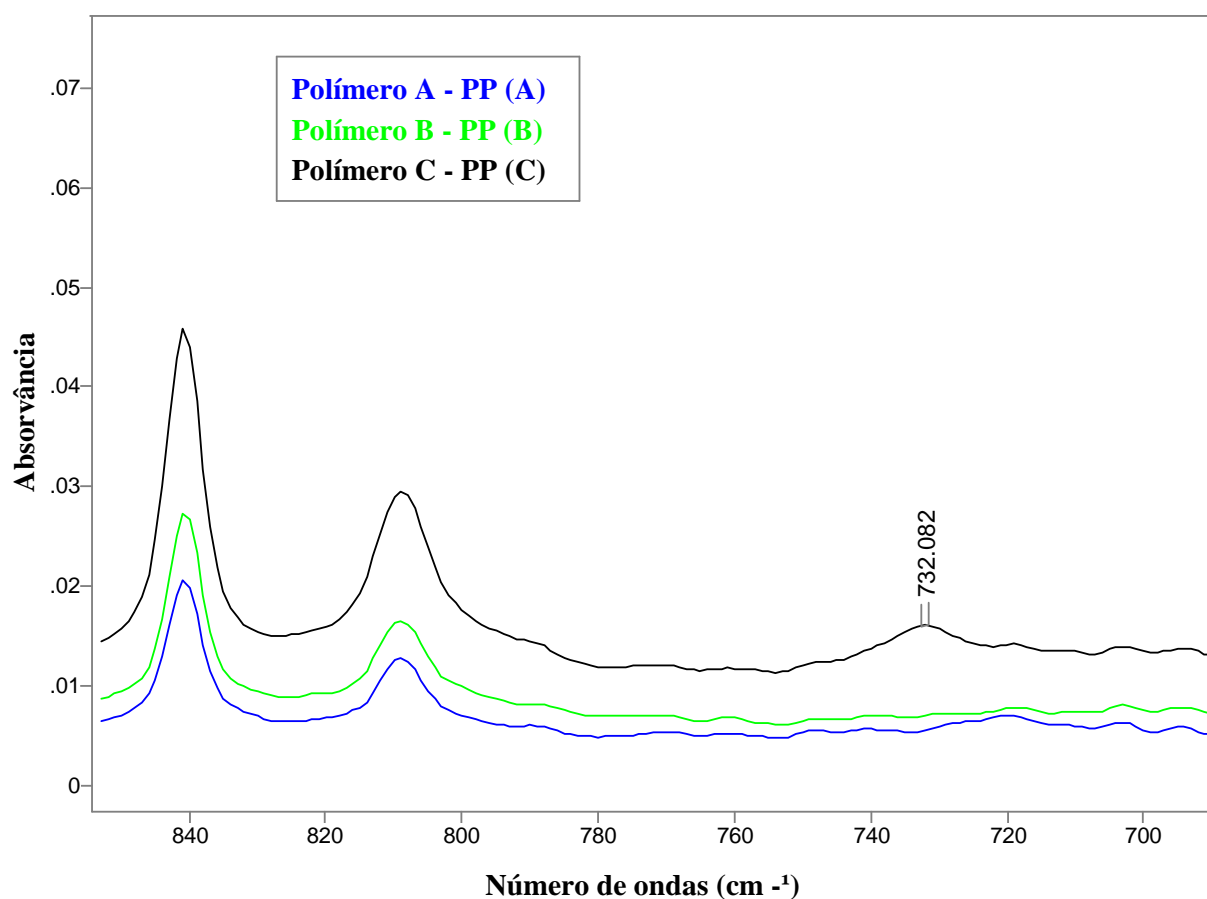


Figura 6.7 Espectro IR do copolímero de poli(etileno-co-propileno).

A composição de CaCO_3 -EVA também foi caracterizada pela técnica de FTIR. Para facilitar a visualização, a **Figura 6.8** apresenta o espectro da composição sobreposto ao espectro do polímero A, PP (A).

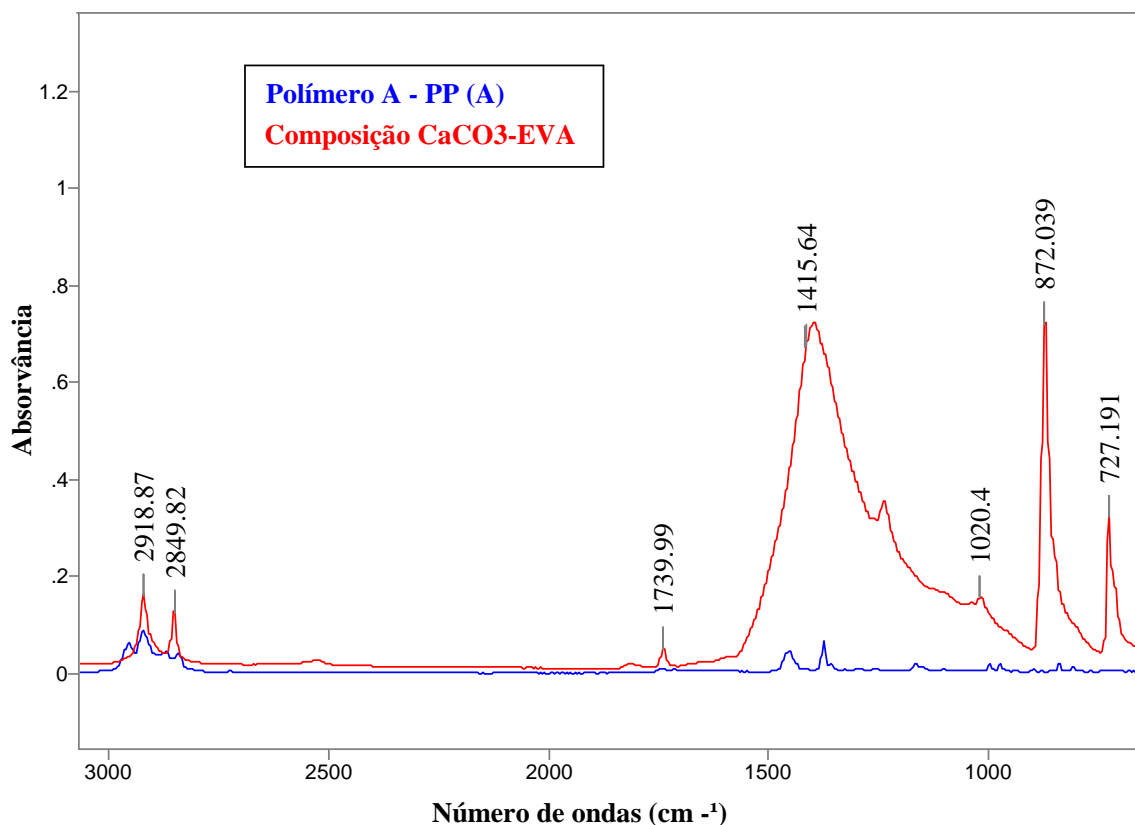


Figura 6.8 Espectro IR do polímero A e da composição CaCO_3 -EVA.

No espectro da **Figura 6.8**, as bandas a aproximadamente 2920 cm^{-1} e 2850 cm^{-1} , indicaram, respectivamente, vibrações de estiramento assimétrico e simétrico do grupamento (CH_2), sendo característica do polietileno. Para o polietileno, também está presente a deformação do tipo balanço (CH_2) em 727 cm^{-1} . Pelo espectro de infravermelho da composição que contém o copolímero poli(etileno-co-acetato de vinila), observa-se que a banda do grupamento (C—O) com vibrações de estiramento aproximadamente em 1020 cm^{-1} corresponde ao acetato de vinila. Dados da literatura [42] do espectro de filmes do poli(etileno-co-acetato de vinila), com concentração de 20% de acetato de vinila, mostraram para as vibrações do tipo estiramento (C—O) em 1020 cm^{-1} e do tipo balanço (CH_2) em 720 cm^{-1} , absorvâncias, respectivamente de 0,253 e 0,138. Pelo espectro da **Figura 6.8**, os valores encontrados para as absorvâncias em 1020 cm^{-1} e 727 cm^{-1} foram respectivamente de 0,157 e 0,327, o que indica, a presença de aproximadamente 5,24% de acetato de vinila na composição do copolímero.

A banda identificada em aproximadamente 1740 cm^{-1} representa a frequência de vibração do grupo carbonila ($\text{C}=\text{O}$). A região no espectro de infravermelho entre 1750 cm^{-1} e 1725 cm^{-1} é característica do grupo funcional éster [43]. Outras duas bandas específicas localizadas no espectro da composição de CaCO_3 -EVA foram próximas a 1415 cm^{-1} e 872 cm^{-1} . Essas bandas caracterizam a presença de compostos inorgânicos do grupo funcional íon carbonato $(\text{CO}_3)^{2-}$. Estudos da literatura [43] mostraram que a primeira absorção entre 1490 cm^{-1} e 1410 cm^{-1} é intensa e larga, sendo característica do grupo funcional íon carbonato $(\text{CO}_3)^{2-}$. A segunda absorção entre 880 cm^{-1} e 860 cm^{-1} , também do grupo íon carbonato $(\text{CO}_3)^{2-}$ é estreita e apresenta de fraca à média intensidade.

Os compósitos poliméricos também foram caracterizados utilizando-se a espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Nesses ensaios foram cruzados os fatores (A) tipo de polipropileno e (B) fração volumétrica em massa de CaCO_3 -EVA. O projeto fatorial considerou $3 \times 4 = 12$, o que corresponde a 12 tratamentos (ensaios). Os espectros dos compósitos com os polímeros PP (A), PP (B) e PP (C) foram sobrepostos e estão apresentados respectivamente nas **Figuras 6.9, 6.10 e 6.11**.

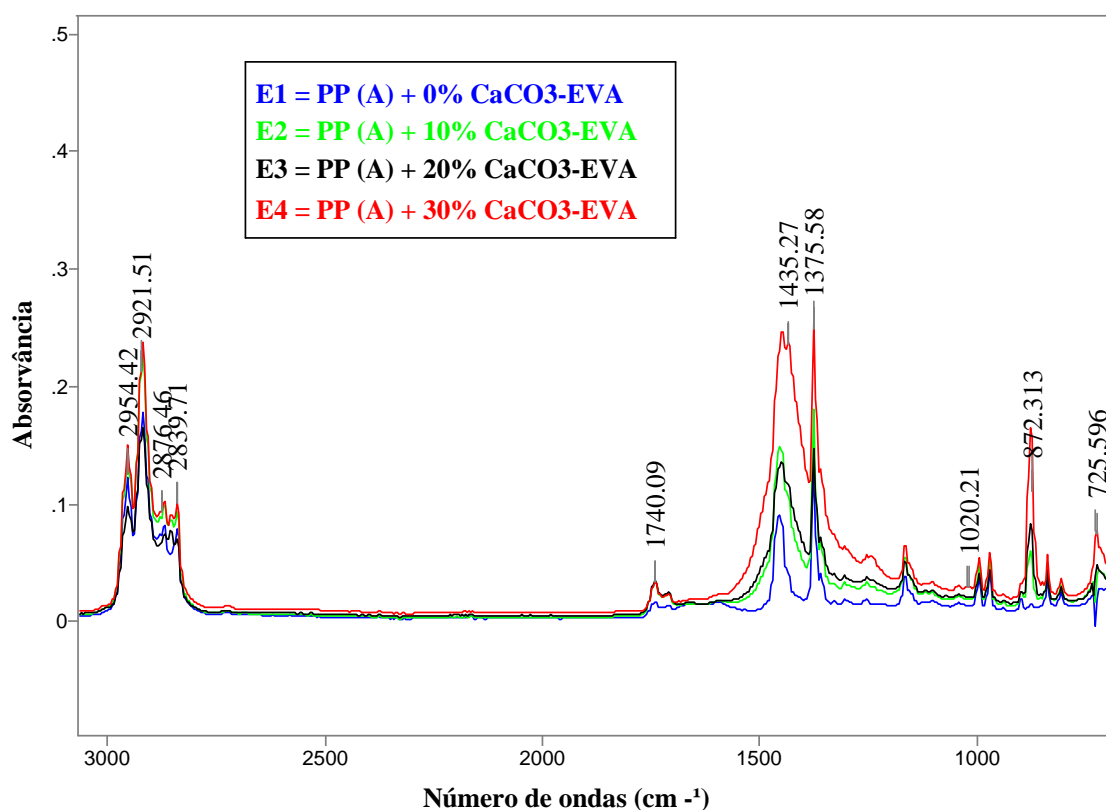


Figura 6.9 Espectro IR do PP (A) + CaCO_3 -EVA - Ensaios (1 a 4).

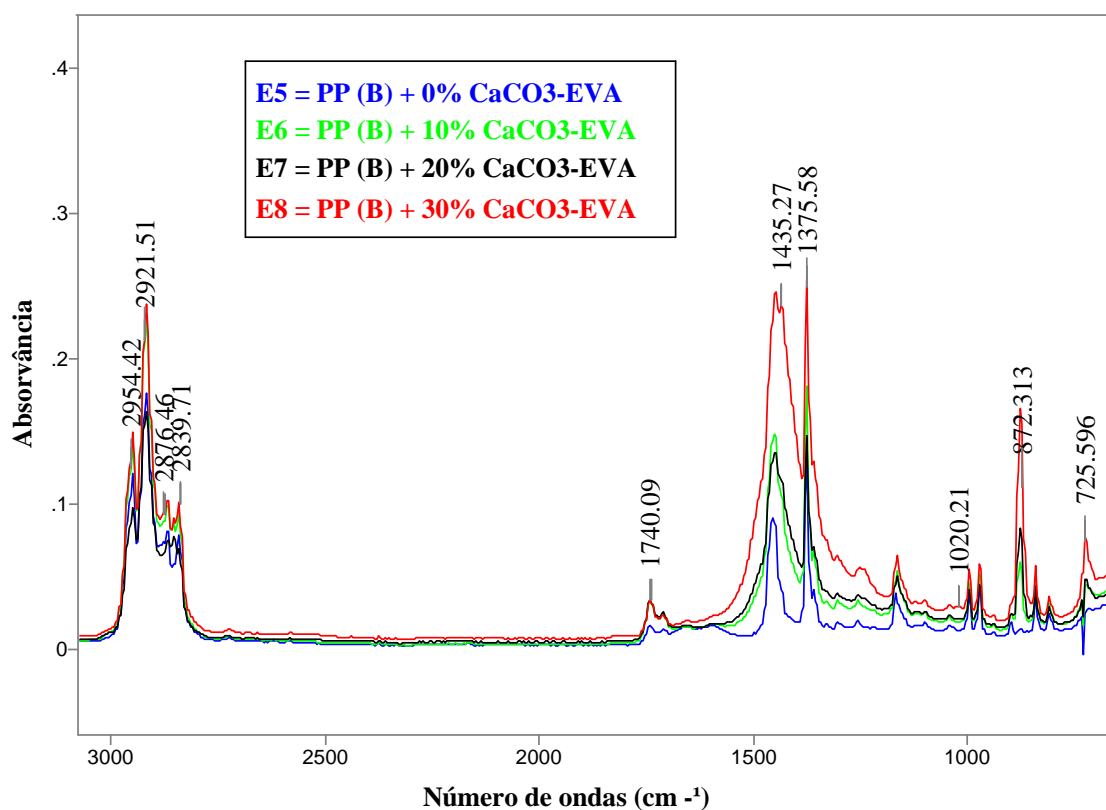


Figura 6.10 Espectro IR do PP (B) + CaCO₃-EVA - Ensaios (5 a 8).

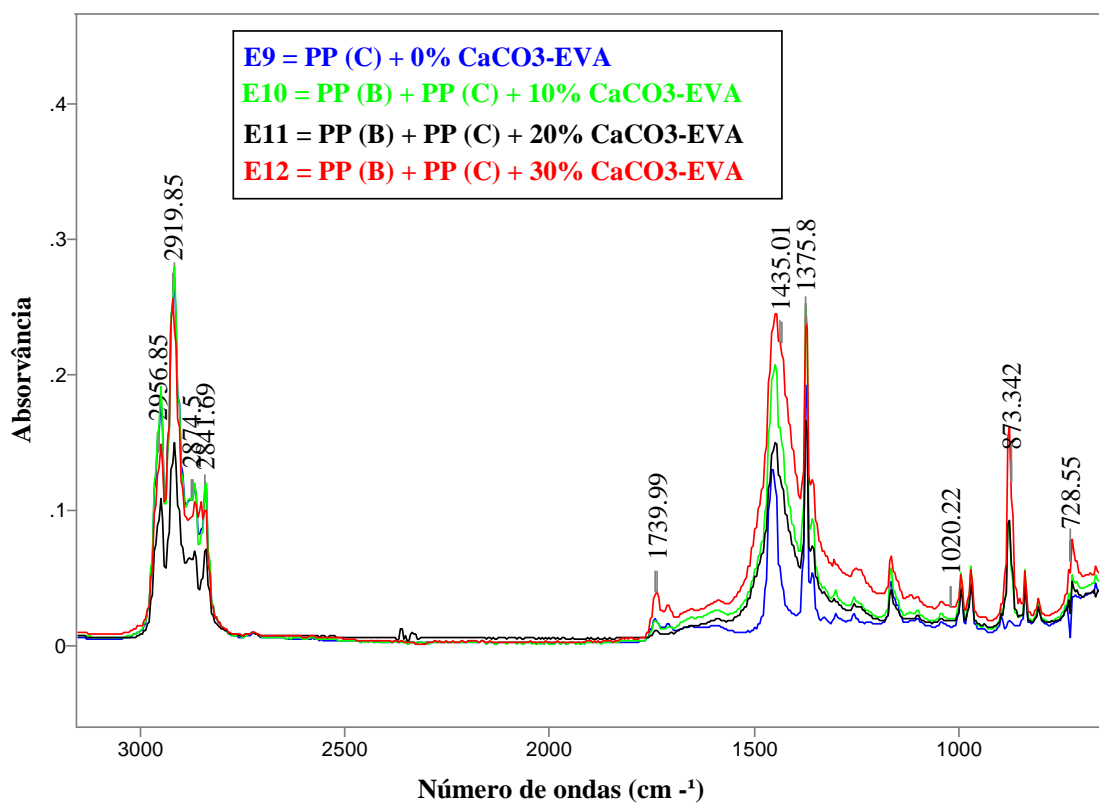


Figura 6.11 Espectro IR do PP (B) + PP (C) + CaCO₃-EVA - Ensaios (9 a 12).

Os resultados dos ensaios com os espectros dos compósitos mostraram a presença das quatro bandas características do polipropileno localizadas entre 3000 cm^{-1} e 2750 cm^{-1} . Outra banda identificada e comum para todos os materiais foi em aproximadamente 1375 cm^{-1} . Conforme discutido, no polipropileno, as bandas do grupamento metil ($-\text{CH}_3$) aparecem com vibrações tipo deformação em 1377 cm^{-1} e estiramento assimétrico e simétrico ($\text{C}-\text{H}$) respectivamente em 2956 cm^{-1} e 2875 cm^{-1} . As vibrações de estiramento do CH_2 ocorrem em 2921 cm^{-1} e 2840 cm^{-1} .

Os espectros mostraram que com a adição da composição de CaCO_3 -EVA aos polímeros PP (A), PP (B) e PP (C) foi possível verificar com clareza a presença de novas bandas em frequências próximas a 1740 cm^{-1} , 1435 cm^{-1} , 1020 cm^{-1} e 875 cm^{-1} . Com base em estudos realizados a banda em 1740 cm^{-1} representa a frequência de vibração do grupo carbonila ($\text{C}=\text{O}$), característica do grupo funcional éster [43]. A banda do grupamento ($\text{C}-\text{O}$) com vibrações de estiramento em 1020 cm^{-1} corresponde ao acetato de vinila presente no poli(etileno-co-acetato de vinila) [42]. As bandas em 1435 cm^{-1} e 875 cm^{-1} mostraram a presença do composto inorgânico correspondente ao grupo funcional íon carbonato (CO_3)⁻² [43].

6.5 Caracterização térmica

Os experimentos da análise termogravimétrica (*TG*) foram realizados com velocidade constante de aquecimento igual a $10^\circ\text{C}/\text{min}$ e em atmosfera controlada com N_2 (g). Em todos os ensaios foram utilizados o porta-amostra de platina. A **Figura 6.12** ilustra as características das curvas *TG* dos polímeros A, B e C para o processo de decomposição térmica sob condições experimentais idênticas. O polipropileno faz parte da classe de polímeros que não despolimerizam. A degradação das poliolefinas ocorre por meio da clivagem aleatória da cadeia, seguida por outras clivagens ao acaso, que levam a uma pequena produção de monômeros e a um rápido decréscimo da massa molar [11].

De acordo com os resultados obtidos (**Tabela 6.3**), a estabilidade térmica dos polímeros obedeceu à ordem $\text{C} > \text{A} > \text{B}$. A maior estabilidade térmica de “C” deve-se a presença de etileno na estrutura do copolímero. O poli(etileno-co-propileno) apresentou degradação térmica em único estágio, porém, pela termogravimetria derivada (*DTG*) identificou-se que a taxa de variação da massa foi máxima (T_{max}) em aproximadamente 470°C e 479°C , correspondendo respectivamente, a perdas da cadeia hidrocarbônica do polipropileno e do polietileno.

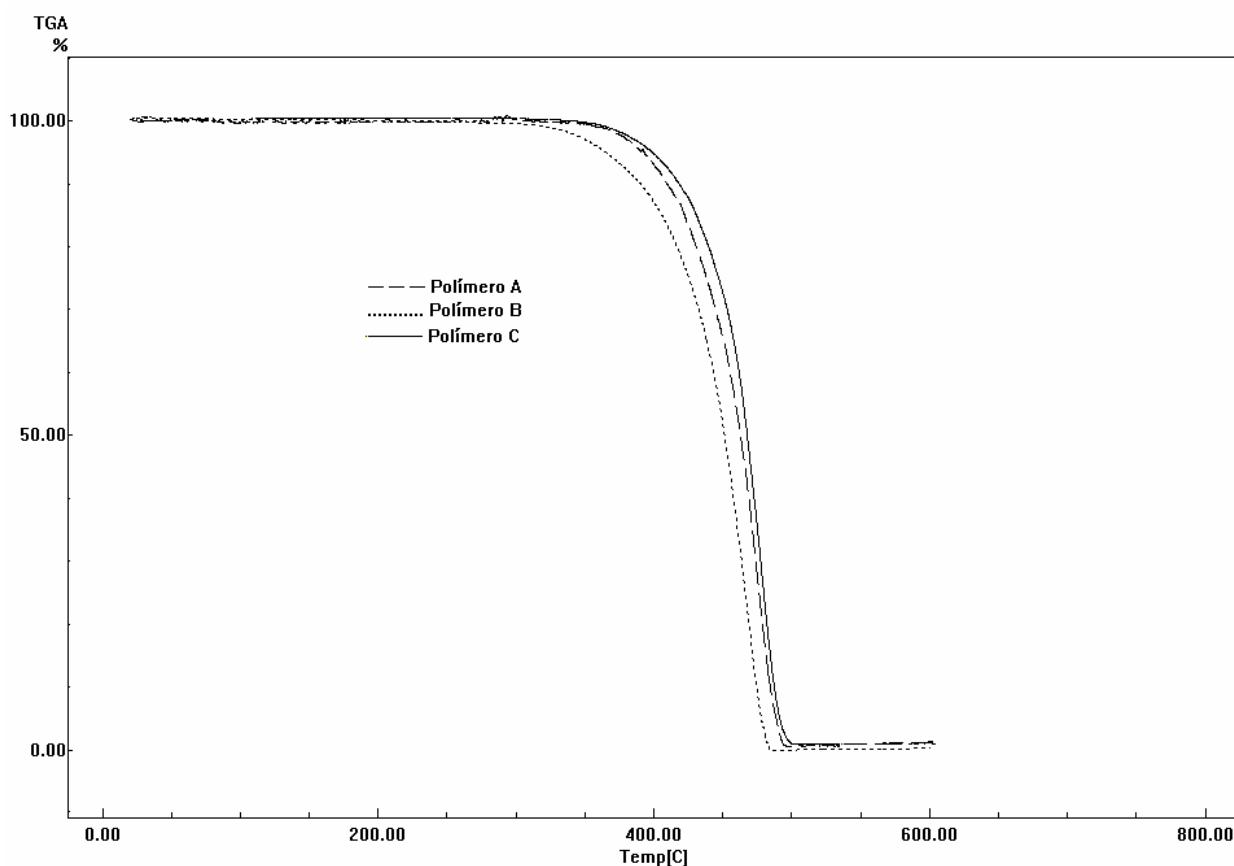


Figura 6.12 Curvas *TG* da decomposição térmica dos polímeros A, B e C.

Tabela 6.3 Medidas das curvas *TG* para os polímeros A, B e C.

Polímero	Massa da amostra (mg)	T_{onset} (°C)	T_{endset} (°C)	T_{max} (°C)
A	4,572	428,82	494,16	474,02
B	6,579	421,52	481,98	466,77
C	6,712	442,33	492,71	470,03 / 478,84

A **Figura 6.13** apresenta a curva de degradação térmica da composição de CaCO_3 -EVA. A decomposição térmica do copolímero de poli(etileno-co-acetato de vinila) ocorreu no primeiro estágio, até cerca de 400°C, onde a molécula perdeu a porção acetoxi e em um segundo estágio, a cadeia hidrocarbônica entre 400-500°C [11]. Os resultados obtidos mostraram perdas em aproximadamente 404°C, 500°C e 780°C. O último estágio de perda corresponde à reação de decomposição térmica do CaCO_3 (s) $\xrightarrow{\Delta}$ CaO (s) + CO_2 (g) [35]. A quantidade de CaCO_3 (s) encontrada na amostra da composição foi de aproximadamente 84%, sendo determinada através de cálculo estequiométrico obtido da $\Delta m \cong 37\%$, devido à liberação do CO_2 (g) na

reação de decomposição. A diferença na perda de massa total da amostra foi igual a 0,86%, indicando a presença de outros materiais inorgânicos estáveis termicamente até 900°C.

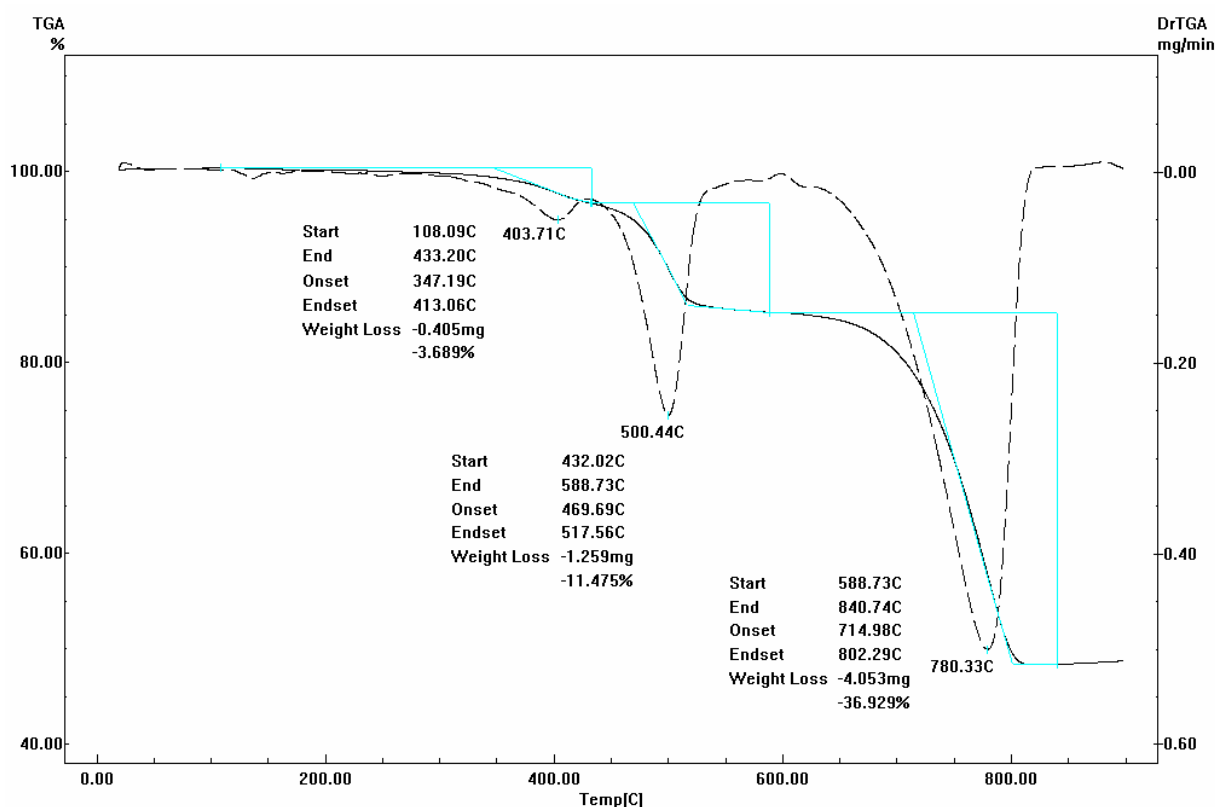


Figura 6.13 Curvas *TG* (linha sólida) e *DTG* (linha tracejada) da degradação térmica para a composição de CaCO_3 -EVA que ocorreu em três estágios.

Medidas da estabilidade térmica dos compósitos poliméricos também foram realizadas. Nesse experimento foram cruzados os fatores (A) tipo de polipropileno e (B) fração volumétrica em massa de CaCO_3 -EVA. O projeto fatorial considerou $1 \times 4 = 4$, o que corresponde a 4 tratamentos (ensaios). A **Figura 6.14** ilustra as características das curvas *TG* do polímero A contendo 0%, 10%, 20% e 30% da composição de CaCO_3 -EVA. De acordo com os resultados obtidos (**Tabela 6.4**), a adição dos volumes mássicos da composição de CaCO_3 -EVA ao polímero A tende a aumentar a estabilidade térmica dos compósitos poliméricos. Comparando-se os valores da T_{onset} do polímero A com a T_{onset} do compósito com 30% de CaCO_3 -EVA foi possível identificar uma diferença da estabilidade térmica na ordem de aproximadamente 32,6°C.

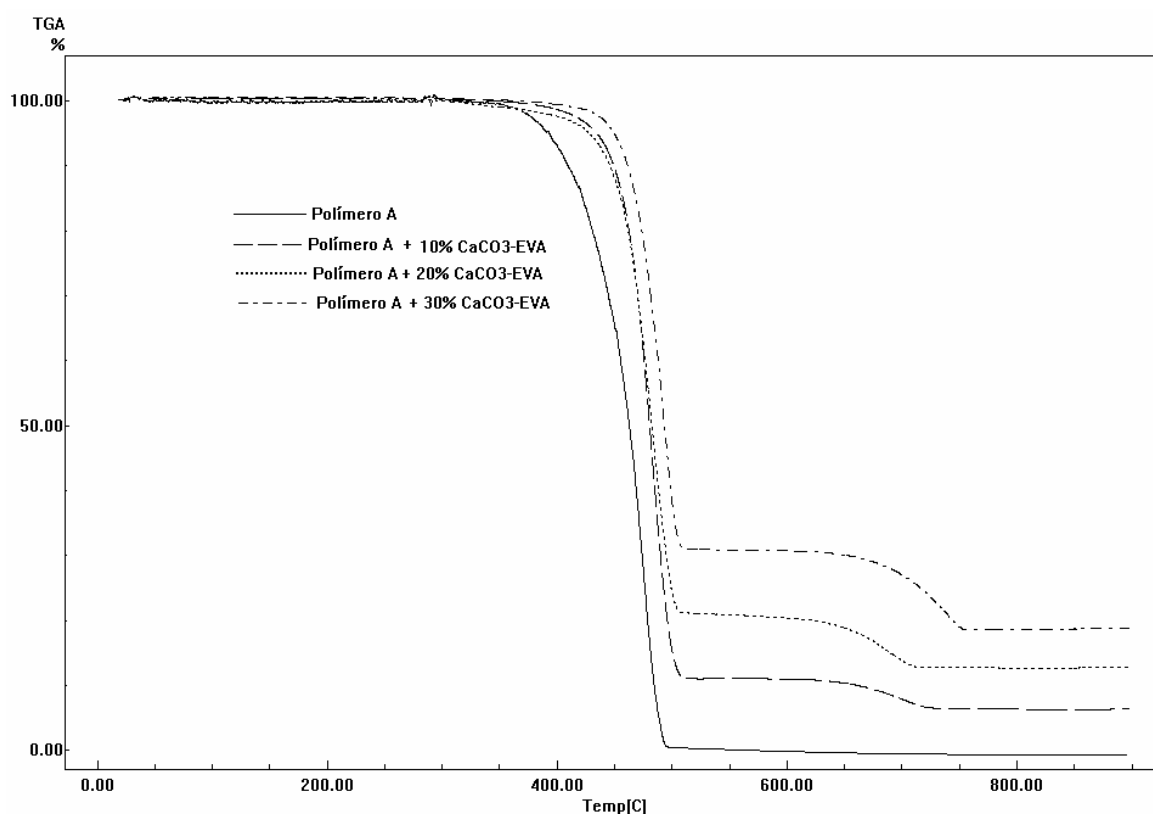


Figura 6.14 Curvas *TG* da decomposição térmica dos compósitos do polímero A.

Tabela 6.4 Medidas das curvas *TG* dos compósitos do polímero A para o primeiro estágio.

CaCO ₃ -EVA (%)	Massa da amostra (mg)	T _{onset} (°C)	T _{endset} (°C)	T _{max} (°C)
0	4,572	428,82	494,16	474,02
10	9,150	455,35	500,54	483,87
20	8,075	447,79	503,51	482,29
30	12,46	461,45	505,97	494,42

Nos experimentos da calorimetria diferencial de varredura, as amostras foram aquecidas e posteriormente resfriadas a uma velocidade constante de 10°C/min em atmosfera controlada com N₂ (g). Os ensaios da T_m (temperatura de fusão cristalina) foram realizados cruzando-se os fatores (A) tipo de polipropileno e (B) fração volumétrica em massa de CaCO₃-EVA. O projeto fatorial considerou $1 \times 4 = 4$, o que corresponde a 4 tratamentos. A **Figura 6.15** ilustra as características das curvas *DSC* (2ª corrida) do polímero A, contendo 10%, 20% e 30% da composição de CaCO₃-EVA. Os resultados mostraram a ocorrência de eventos térmicos que geraram transições de primeira ordem com variação de entalpia endotérmica. Para os ensaios realizados, as temperaturas de fusão (T_m) próximas a 166°C; 165,5°C; 165°C e 164°C correspondem à fusão da fase cristalina do polipropileno.

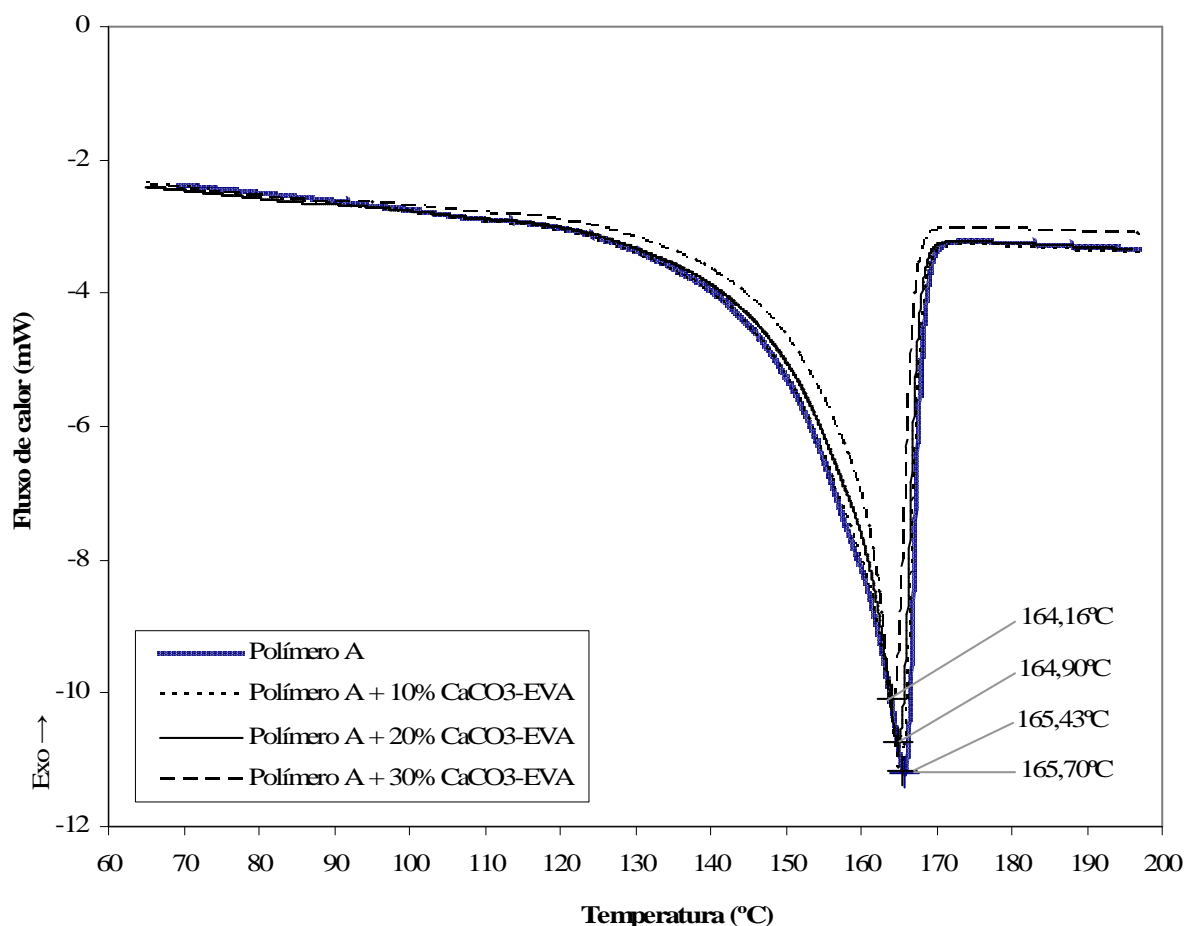


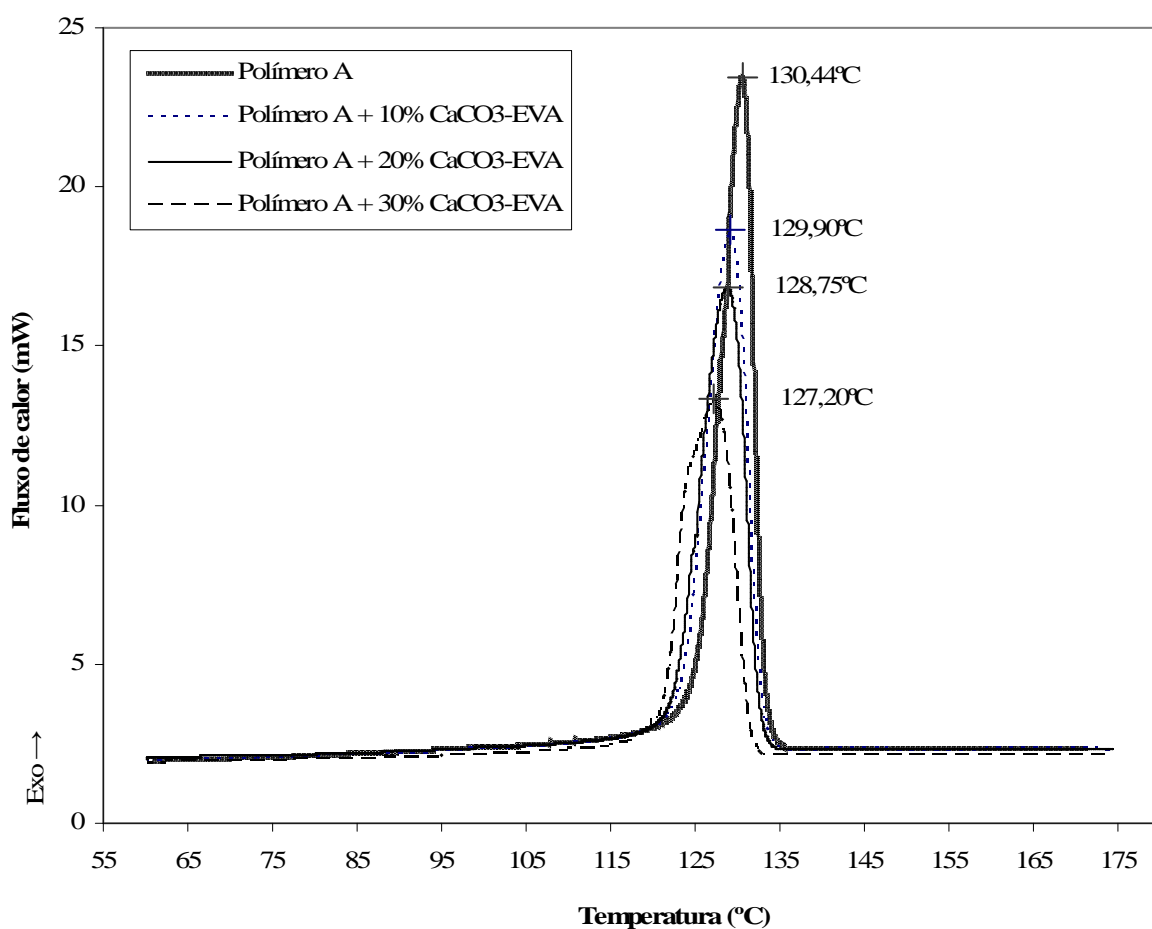
Figura 6.15 Curvas *DSC* dos compósitos do polímero A (2ª corrida).

A cristalinidade do polipropileno nos materiais compósitos foi determinada através do calor de fusão das amostras (ΔH_f), obtido pela área do pico endotérmico das curvas *DSC* [11]. Considerando-se o calor de fusão do polipropileno 100% cristalino (ΔH_f°) de 188,42 J/g [21], os dados da **Tabela 6.5** mostram o percentual de cristalinidade para o polímero A e seus compósitos. Comparando-se, os valores da 1ª corrida com a 2ª corrida nos ensaios da *DSC* foram observados pequena variação para a cristalinidade. De acordo com os resultados obtidos, a cristalinidade do polímero A (2ª corrida), sofreu considerável redução, passando de 45% para 31,5% após a adição de 30% da composição de CaCO_3 -EVA. Os valores obtidos da cristalinidade refletem diretamente a diminuição da massa do polímero, conforme resultados descritos na literatura [22], onde partículas de carbonato de cálcio (0,7 μm) interferem no processo de cristalização do polipropileno. A redução da cristalinidade pode ter afetado o empacotamento das cadeias moleculares do polipropileno, e conseqüentemente, influenciar na redução da resistência mecânica e da temperatura de deflexão sob carga dos compósitos.

Tabela 6.5 Cristalinidade dos compósitos contendo o polímero A.

Ensaio	CaCO ₃ -EVA (%)	Massa da amostra (mg)	1ª Corrida		2ª Corrida	
			ΔH_f (J/g)	Cristalinidade (%)	ΔH_f (J/g)	Cristalinidade (%)
E1	0	6,49	81,25	43,12	84,79	45,00
E2	10	6,49	73,12	38,81	76,31	40,50
E3	20	7,19	65,00	34,50	67,83	36,00
E4	30	7,46	56,87	30,19	59,35	31,50

Os ensaios da T_c (temperatura de cristalização) foram realizados cruzando-se os fatores (A) tipo de polipropileno e (B) fração volumétrica em massa de CaCO₃-EVA. O projeto fatorial considerou $1 \times 4 = 4$, o que corresponde a 4 tratamentos. A **Figura 6.16** ilustra as curvas de cristalização do polímero A, contendo 10%, 20% e 30% de CaCO₃-EVA. Lembrando que, durante a cristalização, as amostras foram resfriadas a velocidade constante de 10°C/min em atmosfera controlada com N_{2(g)}.

**Figura 6.16** Cristalização dos compósitos em função da temperatura.

Os resultados mostraram a ocorrência de eventos térmicos que geraram transições de primeira ordem com variação de entalpia exotérmica. Para os ensaios realizados, as temperaturas de cristalização (T_c) próximas a 130,5°C; 129°C; 128,75°C e 127°C indicaram onde ocorreu a nucleação e o crescimento da maioria dos cristais. Pelo resfriamento de um polímero fundido, ocorre a formação de núcleos, onde pequenas regiões das moléculas embaraçadas e aleatórias se tornam ordenadas e alinhadas. A temperatura acima da T_m , esses núcleos são instáveis devido às vibrações térmicas dos átomos que tendem a romper os arranjos moleculares ordenados [1]. Durante o resfriamento, a composição de CaCO₃-EVA pode ter dificultado o alinhamento das cadeias moleculares do polipropileno.

A caracterização térmica dos compósitos poliméricos também foi realizada com a medida da resistência à temperatura de deflexão (**Figura 6.17**). Nesse ensaio foram cruzados os fatores (A) tipo de polipropileno e (B) fração volumétrica em massa de CaCO₃-EVA conforme **Tabela 5.2**. O projeto fatorial considerou $3 \times 4 = 12$, o que corresponde a 12 ensaios.

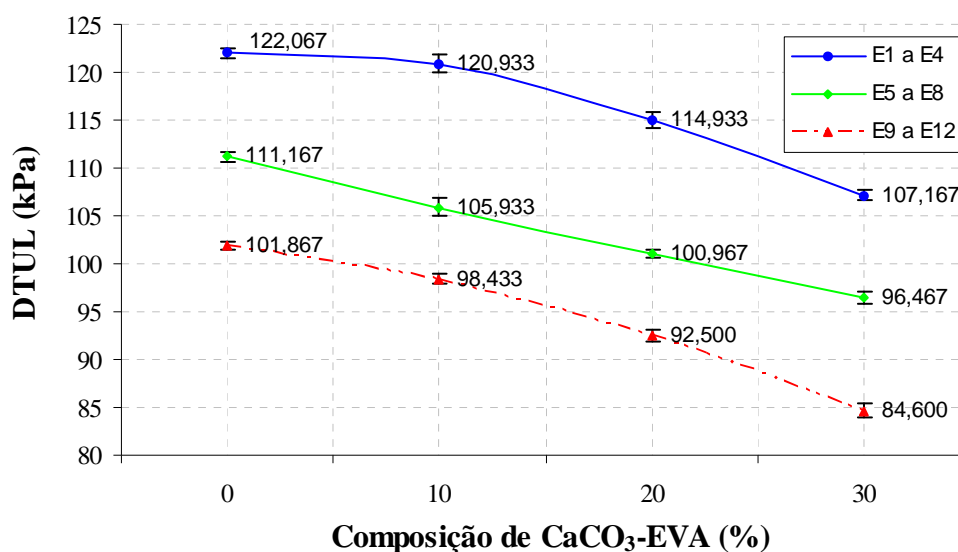


Figura 6.17 DTUL dos compósitos poliméricos.

De acordo com os resultados obtidos, a temperatura de deflexão ($DTUL$) dos compósitos poliméricos diminui com a adição sucessiva de 10% de CaCO₃-EVA nas formulações envolvendo os diferentes tipos de polipropileno. Considerando-se que o carbonato de cálcio é uma carga particulada e inerte e as propriedades do polipropileno estão relacionadas com a estrutura molecular [6, 8], a incorporação de substâncias exógenas [1] como as micropartículas de

CaCO_3 , modificaram o *DTUL* dos polímeros, promovendo redução na resistência à temperatura de deflexão sob tensão de 1890 kPa para os compósitos.

Conforme dados experimentais na **Tabela 6.6**, por *t de Student* foi possível garantir que os resultados obtidos apresentaram um intervalo de confiança de 90%. Ou seja, para a medida da *DTUL* do ensaio 1, pode-se afirmar com 90% de precisão uma margem de erro de $\pm 0,515$ kPa. Além disso, como o tamanho da amostra é $n = 3$, o erro amostral máximo cometido para o intervalo de confiança de 95% foi $E_0 \geq 0,346$ kPa e para 99% de $E_0 \geq 0,454$ kPa.

Tabela 6.6 Medidas descritivas e estimativas estatísticas para a *DTUL*.

Ensaio	DTUL (kPa)						
	\bar{x}	s	$cv (\%)$	IC (μ , 90%)			$n = 3$
				\bar{x}	\pm	$t_{90\%} \frac{s}{\sqrt{n}}$	$z_{95\%} \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \leq E_0$
1	122,067	0,306	0,250	122,067	\pm	0,515	0,346
2	120,933	0,603	0,498	120,933	\pm	1,016	0,682
3	114,933	0,473	0,411	114,933	\pm	0,797	0,535
4	107,167	0,351	0,328	107,167	\pm	0,592	0,397
5	111,167	0,306	0,275	111,167	\pm	0,515	0,346
6	105,933	0,513	0,484	105,933	\pm	0,865	0,581
7	100,967	0,252	0,249	100,967	\pm	0,424	0,285
8	96,467	0,351	0,364	96,467	\pm	0,592	0,397
9	101,867	0,252	0,247	101,867	\pm	0,424	0,285
10	98,433	0,306	0,310	98,433	\pm	0,515	0,346
11	92,500	0,361	0,390	92,500	\pm	0,608	0,408
12	84,600	0,436	0,515	84,600	\pm	0,735	0,493

No desenvolvimento dos materiais compósitos foi preciso analisar propriedades como o *DTUL* para projetar embalagens que atendam as solicitações térmicas de acordo com as linhas de produtos utilizadas na indústria de plásticos. O teste do *DTUL* é uma referência para projetos e não leva em consideração o processo de conformação utilizado e também a geometria das peças. Na produção das embalagens foi utilizado o processo de conformação não balanceado no estado borrachoso chamado *plug-assisted pressure forming*. Nesse processo de orientação biaxial não balanceado está presente a orientação nas duas direções principais (planas) que são igualmente produzidas no componente final [8].

Os resultados dos ensaios “E1 a E4” correspondem às embalagens projetadas para atender a elevadas solicitações térmicas, na faixa de 60°C a 90°C. Como o principal requisito da embalagem é resistir a elevadas temperaturas durante o envase, os dados obtidos mostraram que a adição da composição de CaCO₃-EVA alterou a resistência à temperatura de deflexão dos polímeros, não sendo indicado para essa linha de produto. Os resultados dos ensaios “E5 a E8” correspondem às embalagens projetadas para atender a solicitações térmicas moderadas, na faixa de 20°C a 50°C. Nessa linha de produto, a resistência à temperatura de deflexão não é requisito necessário para garantir a integridade das embalagens, indicando que a composição contendo o CaCO₃-EVA pode ser utilizada. Os resultados dos ensaios “E9 a E12” correspondem às embalagens projetadas para atender a baixas solicitações térmicas. Nessa última linha de produto, as embalagens resistem ao envase de produtos entre 20°C e 50°C, porém sua integridade pode ser comprometida quando posteriormente submetida a temperaturas de serviço na faixa de -20°C a 10°C. Temperaturas próximas a T_g do polipropileno tornam o material frágil, favorecendo o surgimento de trincas nas peças plásticas.

6.6 Caracterização mecânica

Os compósitos poliméricos foram caracterizados quanto à resistência mecânica sob solicitação de tração. Nos ensaios utilizando-se os corpos de prova obtidos por extrusão foram cruzados os fatores (A) tipo de polipropileno e (B) fração volumétrica em massa de CaCO₃-EVA conforme **Tabela 5.2** (ver p. 30). O projeto fatorial considerou $3 \times 4 = 12$, o que corresponde a 12 tratamentos (ensaios). A caracterização mecânica dos compósitos poliméricos também foi realizada com os corpos de prova do processo de co-extrusão (**Tabela 5.3**, ver p. 30). Nesses últimos ensaios, o projeto fatorial considerou $3 \times 3 = 9$, o que corresponde a 9 tratamentos.

Os resultados obtidos com a medida da tensão máxima que corresponde ao ponto de escoamento dos compósitos poliméricos para o processamento por extrusão e co-extrusão estão apresentados, respectivamente, nas **Figuras 6.18 e 6.19**. De acordo com os resultados obtidos, a tensão máxima dos compósitos poliméricos diminuiu com a adição sucessiva de 10% de CaCO₃-EVA nas formulações envolvendo os diferentes tipos de polipropileno, concordando com a literatura [22]. A incorporação de substâncias exógenas [1], como a composição de CaCO₃-EVA, modificou a resistência mecânica dos polímeros, promovendo diminuição do ponto de escoamento dos compósitos.

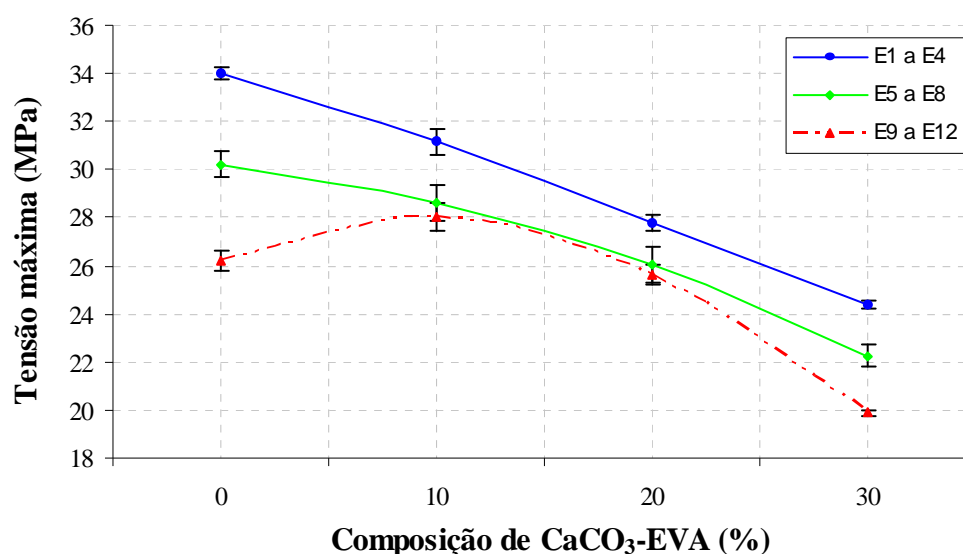


Figura 6.18 Tensão máxima dos compósitos obtidos por extrusão.

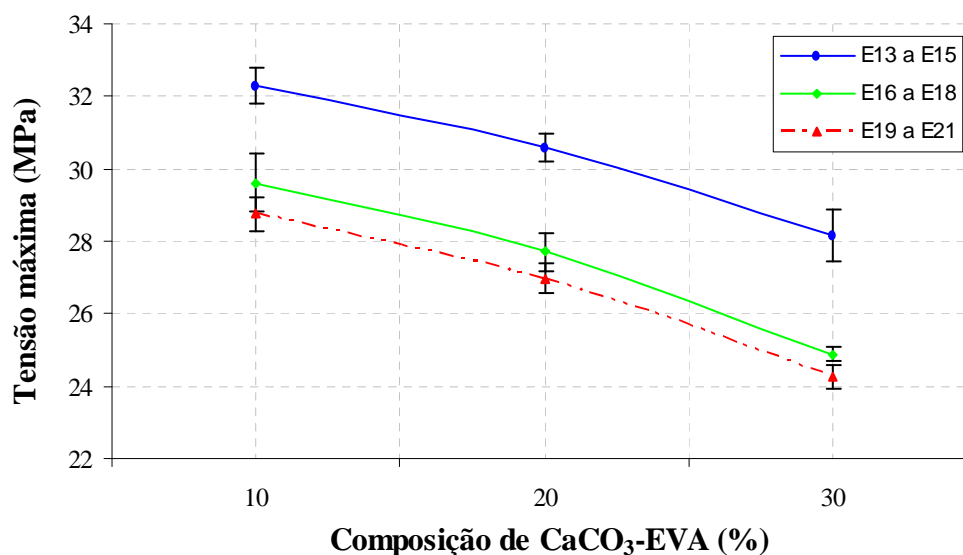


Figura 6.19 Tensão máxima dos compósitos obtidos por co-extrusão.

Nos ensaios “E9 a E12” da **Figura 6.18**, observou-se um crescimento na tensão máxima dos compósitos até 10% da composição de $\text{CaCO}_3\text{-EVA}$. Conforme mostra **Tabela 5.2**, a formulação do ensaio E9 contém 95% do copolímero C, que apresenta menor resistência à tensão no escoamento que o polímero B. Somente a partir do ensaio E10 foram adicionados volumes mássicos de $\text{CaCO}_3\text{-EVA}$ e polímero C ao polímero B. Os resultados da **Figura 6.19** mostraram que com o auxílio das camadas E_S (externa superior) e E_I (externa inferior) na co-extrusão foram obtidos maiores valores da tensão máxima quando comparados ao processo por extrusão. Conservando-se a espessura da chapa termoplástica, os fluxos originados das camadas E_S e E_I que contém apenas os polímeros, tendem a reduzir o tamanho da camada I_T (interna), favorecendo o

aumento da tensão no escoamento. Conforme dados experimentais na **Tabela 6.7**, por *t de Student* foi possível garantir que os resultados obtidos apresentaram um intervalo de confiança de 95%. Ou seja, para a medida da tensão máxima do ensaio 9, pode-se afirmar com 95% de precisão uma margem de erro de $\pm 0,389$ MPa. Além disso, como o tamanho da amostra é $n = 10$, foi calculado o erro amostral máximo cometido para o intervalo de confiança de 95% e 99%.

Tabela 6.7 Medidas descritivas e estimativas estatísticas para a tensão máxima.

Ensaio	Tensão máxima (MPa)						
	\bar{x}	s	$cv (\%)$	IC (μ , 95%)			$n = 10$
				\bar{x}	\pm	$t_{95\%} \frac{s}{\sqrt{n}}$	$z_{95\%} \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \leq E_0$
1	33,990	0,367	1,079	33,990	\pm	0,262	0,227
2	31,180	0,753	2,416	31,180	\pm	0,539	0,467
3	27,780	0,432	1,555	27,780	\pm	0,309	0,268
4	24,410	0,213	0,873	24,410	\pm	0,152	0,132
5	30,210	0,762	2,521	30,210	\pm	0,545	0,472
6	28,630	1,081	3,776	28,630	\pm	0,773	0,670
7	26,010	1,095	4,210	26,010	\pm	0,783	0,679
8	22,260	0,614	2,759	22,260	\pm	0,439	0,381
9	26,210	0,544	2,077	26,210	\pm	0,389	0,337
10	28,050	0,788	2,810	28,050	\pm	0,564	0,488
11	25,670	0,509	1,982	25,670	\pm	0,364	0,315
12	19,890	0,198	0,997	19,890	\pm	0,142	0,123
13	32,290	0,695	2,153	32,290	\pm	0,497	0,431
14	30,600	0,559	1,826	30,600	\pm	0,400	0,346
15	28,160	1,003	3,562	28,160	\pm	0,717	0,622
16	29,620	1,117	3,771	29,620	\pm	0,799	0,692
17	27,710	0,719	2,594	27,710	\pm	0,514	0,445
18	24,870	0,272	1,094	24,870	\pm	0,195	0,169
19	28,760	0,658	2,286	28,760	\pm	0,470	0,408
20	26,980	0,577	2,139	26,980	\pm	0,413	0,358
21	24,260	0,429	1,768	24,260	\pm	0,307	0,266

Os ensaios do alongamento no escoamento para o processamento por extrusão e co-extrusão estão apresentados respectivamente nas **Figuras 6.20 e 6.21**. Os resultados indicaram que o alongamento no escoamento dos compósitos poliméricos diminuiu com a adição sucessiva de 10% de CaCO_3 -EVA nas formulações envolvendo os diferentes tipos de polipropileno. A

presença da composição de CaCO_3 -EVA dificulta o movimento de deslizamento molecular do polipropileno quando submetido à solicitação de tração, restringindo parcialmente o alongamento no ponto de escoamento dos compósitos. Os resultados da **Figura 6.21** mostraram que com o auxílio das camadas E_S e E_I foram obtidos maiores resultados do alongamento no escoamento devido à redução da seção transversal da camada que contém o carbonato de cálcio. Conforme dados experimentais na **Tabela 6.8**, por *t de Student* foi possível garantir que os resultados obtidos apresentaram um intervalo de confiança de 95%. Como o tamanho da amostra é $n = 5$ foram calculados o erro amostral máximo cometido para o intervalo de confiança de 95% e 99%.

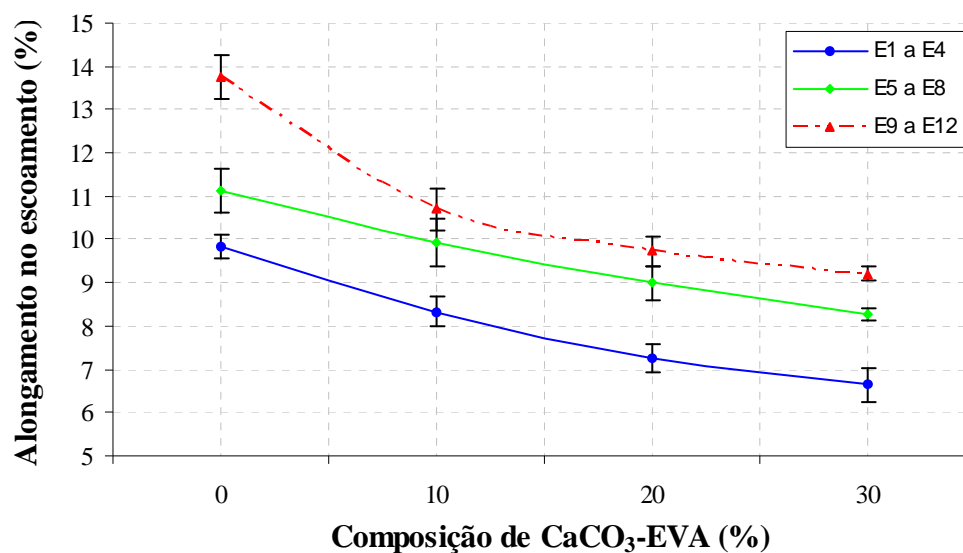


Figura 6.20 Alongamento no escoamento dos compósitos obtidos por extrusão.

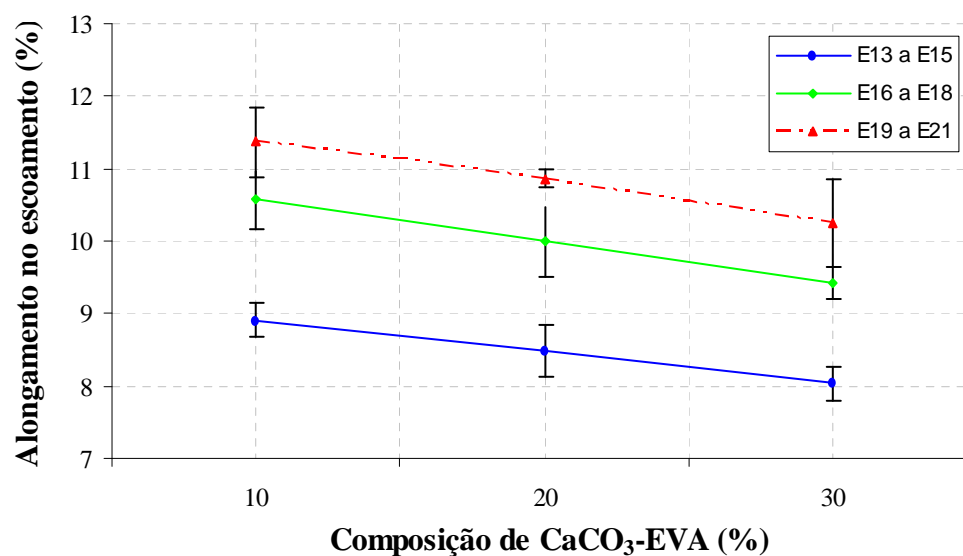


Figura 6.21 Alongamento no escoamento dos compósitos obtidos por co-extrusão.

Tabela 6.8 Medidas descritivas e estimativas estatísticas para o alongamento no escoamento.

Ensaio	Alongamento no escoamento (%)						
	\bar{x}	s	cv (%)	$IC (\mu, 95\%)$			$n = 5$
				\bar{x}	\pm	$t_{95\%} \frac{s}{\sqrt{n}}$	$z_{95\%} \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \leq E_0$
1	9,826	0,228	2,323	9,826	\pm	0,283	0,200
2	8,340	0,265	3,178	8,340	\pm	0,329	0,232
3	7,247	0,266	3,674	7,247	\pm	0,330	0,233
4	6,641	0,329	4,961	6,641	\pm	0,409	0,289
5	11,138	0,400	3,588	11,138	\pm	0,496	0,350
6	9,946	0,442	4,445	9,946	\pm	0,549	0,388
7	9,005	0,317	3,523	9,005	\pm	0,394	0,278
8	8,272	0,113	1,366	8,272	\pm	0,140	0,099
9	13,754	0,405	2,946	13,754	\pm	0,503	0,355
10	10,709	0,391	3,651	10,709	\pm	0,485	0,343
11	9,733	0,278	2,857	9,733	\pm	0,345	0,244
12	9,196	0,129	1,398	9,196	\pm	0,160	0,113
13	8,911	0,187	2,100	8,911	\pm	0,232	0,164
14	8,489	0,295	3,470	8,489	\pm	0,366	0,258
15	8,038	0,182	2,263	8,038	\pm	0,226	0,159
16	10,567	0,326	3,088	10,567	\pm	0,405	0,286
17	9,990	0,382	3,821	9,990	\pm	0,474	0,335
18	9,424	0,175	1,853	9,424	\pm	0,217	0,153
19	11,366	0,388	3,412	11,366	\pm	0,481	0,340
20	10,858	0,102	0,937	10,858	\pm	0,126	0,089
21	10,254	0,484	4,722	10,254	\pm	0,601	0,424

Os ensaios da tensão na ruptura para o processamento por extrusão e co-extrusão estão apresentados respectivamente nas **Figuras 6.22** e **6.23**. No caso de materiais poliméricos que exibem elevado empescoamento foi utilizada a área real do corpo de prova após a redução localizada na área da seção transversal para o cálculo da tensão na ruptura [35]. Os resultados indicaram redução da tensão na ruptura dos compósitos poliméricos com a adição sucessiva de 10% de CaCO_3 -EVA nas formulações envolvendo os diferentes tipos de polipropileno. De acordo com a literatura, o mecanismo das falhas nos compósitos inicia-se a partir das interfaces (polímero/carga) e se propaga pela matriz [5].

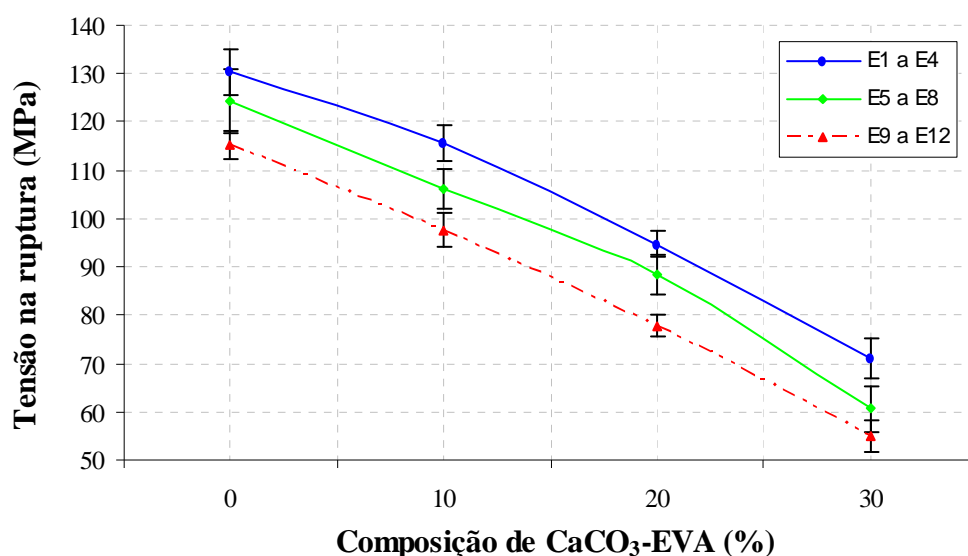


Figura 6.22 Tensão na ruptura dos compósitos obtidos por extrusão.

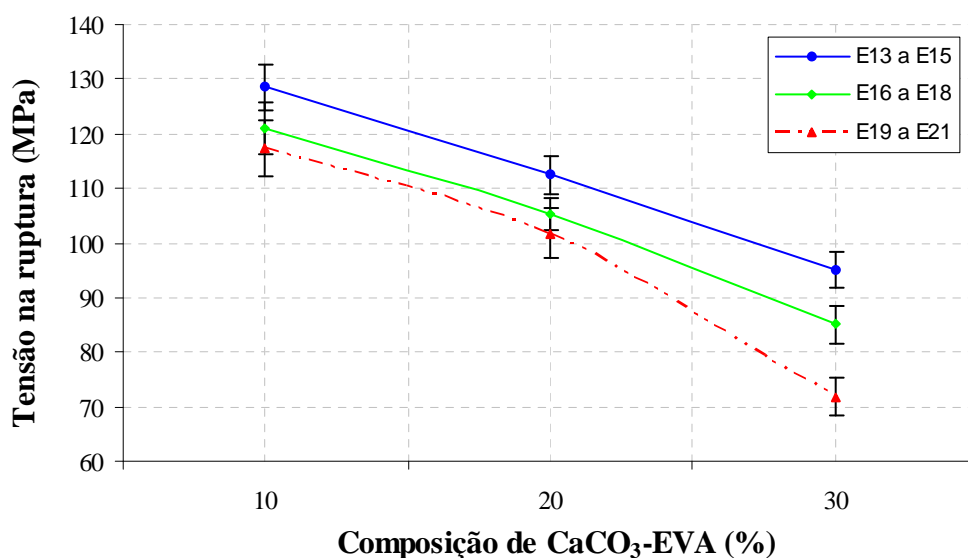


Figura 6.23 Tensão na ruptura dos compósitos obtidos por co-extrusão.

A presença de carbonato de cálcio nos compósitos dificultou o movimento de deslizamento molecular e, conseqüentemente, a probabilidade do surgimento de defeitos conforme aspectos morfológicos da **Figura 6.24**. Observa-se que a morfologia do ensaio E1 mostra uma região de fratura lisa e com deformação definida. Os ensaios E2, E3 e E4 com respectivamente 10%, 20% e 30% de CaCO₃-EVA, apresentaram superfícies de fratura mais rugosas, resultantes da menor deformação na ruptura. Com o auxílio das camadas E_S e E_I foram obtidos maiores valores da tensão na ruptura devido à presença apenas do polipropileno nas camadas laterais como

mostra a **Figura 6.25**. Por analogia, os ensaios E13, E14 e E15 com respectivamente 10%, 20% e 30% de CaCO_3 -EVA na camada I_T (interna), também apresentaram superfícies de fratura mais rugosas. Os aspectos da região de fratura do processo de co-extrusão indicaram que o início das falhas ocorreu na camada I_T (interna) do compósito polimérico, propagando-se para as camadas externas E_S e E_I com o aumento da composição de CaCO_3 -EVA. Conforme dados experimentais na **Tabela 6.9**, por *t de Student* foi possível garantir que os resultados obtidos apresentaram um intervalo de confiança de 95% com erro amostral máximo calculado para o intervalo de confiança de 95% e 99%.

Tabela 6.9 Medidas descritivas e estimativas estatísticas para a tensão na ruptura.

Ensaio	Tensão na ruptura (MPa)						
	\bar{x}	s	$cv\ (%)$	IC (μ , 95%)			$n = 5$
				\bar{x}	\pm	$t_{95\%} \frac{s}{\sqrt{n}}$	$z_{95\%} \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \leq E_0$
1	130,456	6,582	5,045	130,456	\pm	4,708	4,080
2	115,619	5,415	4,683	115,619	\pm	3,873	3,356
3	94,783	3,982	4,201	94,783	\pm	2,848	2,468
4	71,003	5,987	8,432	71,003	\pm	4,282	3,711
5	124,393	9,291	7,469	124,393	\pm	6,646	5,759
6	106,135	5,757	5,424	106,135	\pm	4,118	3,568
7	88,288	5,712	6,470	88,288	\pm	4,086	3,541
8	60,571	6,492	10,719	60,571	\pm	4,644	4,024
9	115,407	4,002	3,468	115,407	\pm	2,863	2,481
10	97,562	4,877	4,999	97,562	\pm	3,489	3,023
11	77,843	3,269	4,199	77,843	\pm	2,338	2,026
12	54,962	4,445	8,088	54,962	\pm	3,180	2,755
13	128,631	5,928	4,608	128,631	\pm	4,240	3,674
14	112,470	4,807	4,274	112,470	\pm	3,438	2,979
15	95,026	4,780	5,031	95,026	\pm	3,420	2,963
16	121,052	6,667	5,508	121,052	\pm	4,769	4,132
17	105,343	4,269	4,052	105,343	\pm	3,053	2,646
18	85,121	4,901	5,758	85,121	\pm	3,506	3,038
19	117,311	7,258	6,187	117,311	\pm	5,192	4,499
20	101,759	6,300	6,191	101,759	\pm	4,507	3,905
21	71,843	4,974	6,924	71,843	\pm	3,558	3,083

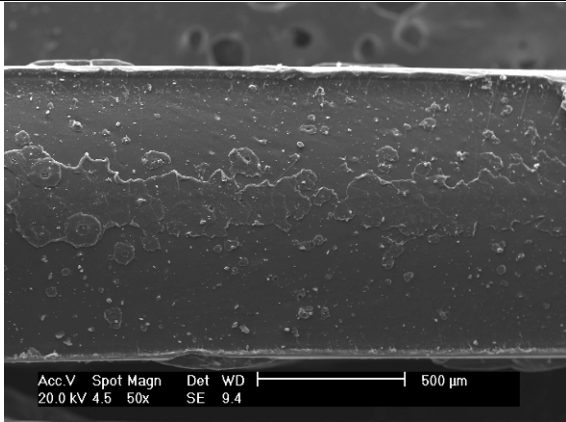
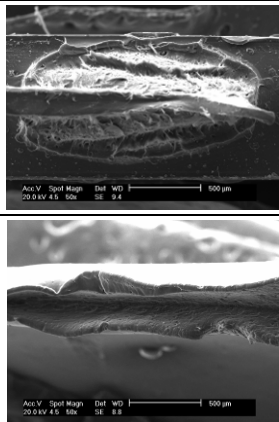
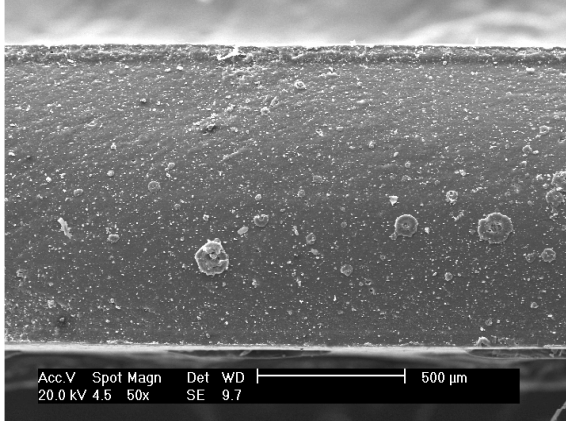
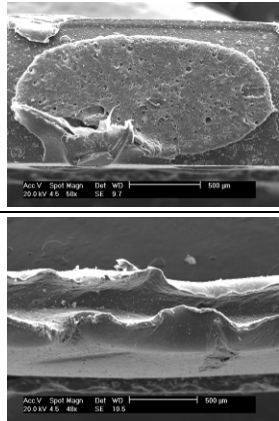
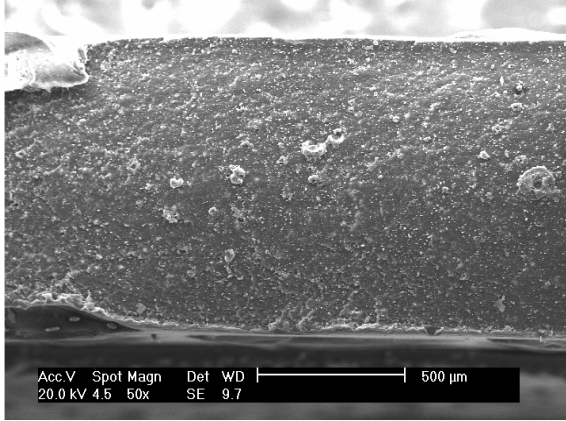
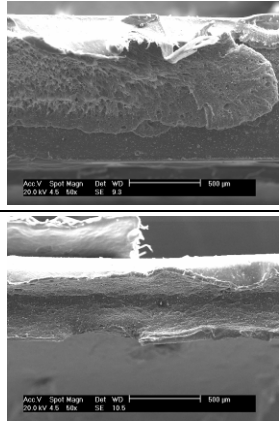
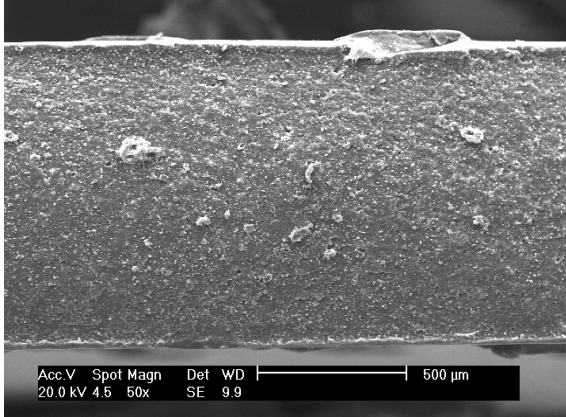
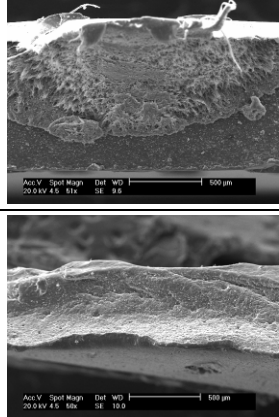
Ensaio	Morfologia da fratura (50x)	Aspecto da região de fratura
1		
2		
3		
4		

Figura 6.24 Morfologias das fraturas do processo de extrusão obtidas em ensaio de tração.

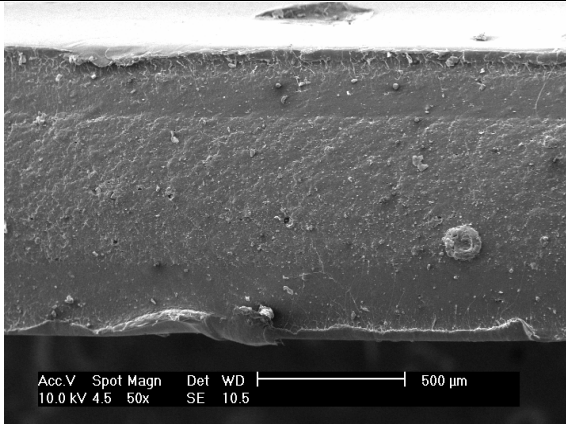
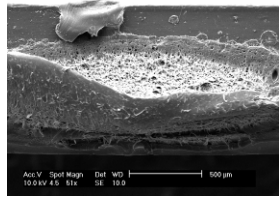
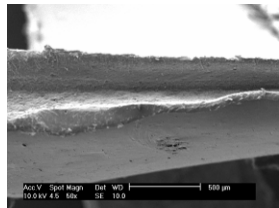
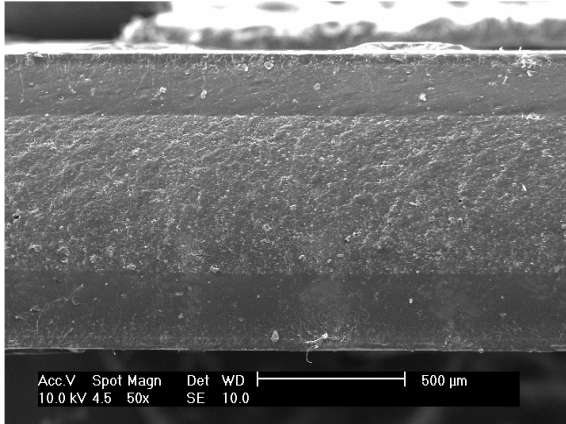
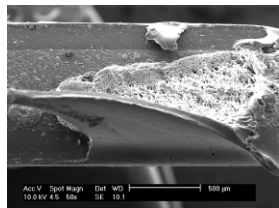
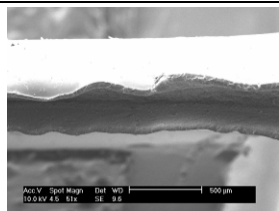
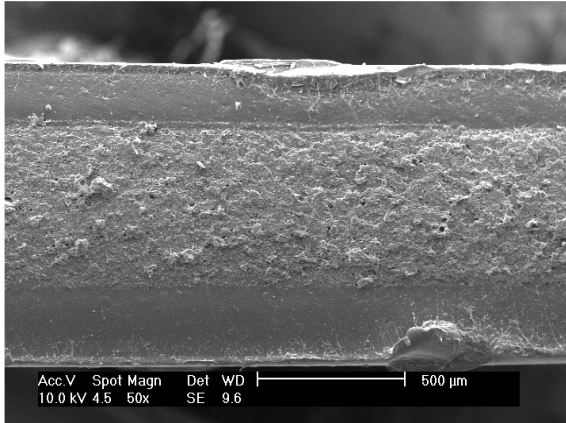
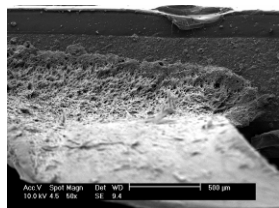
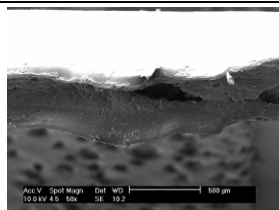
Ensaio	Morfologia da fratura (50x)	Aspecto da região de fratura
13		
		
14		
		
15		
		

Figura 6.25 Morfologias das fraturas do processo de co-extrusão obtidas em ensaio de tração.

Os resultados do alongamento até a ruptura para o processamento por extrusão e co-extrusão estão apresentados respectivamente nas **Figuras 6.26 e 6.27**. Os ensaios “E1 a E4” e “E5 a E8” indicaram que o alongamento aumentou com a adição de 10% da composição de CaCO_3 -EVA, reduzindo-se gradativamente até o volume mássico de 30%. Os ensaios envolvendo os polímeros não foram apresentados na **Figura 6.27**, porém resultados semelhantes foram observados nos ensaios “E13 a E15” e “E16 a E18”. Nos compósitos, a adição de 10% de CaCO_3 -EVA favoreceu o movimento de deslizamento molecular dos polímeros A e B, elevando

o alongamento na ruptura. Acima de 10% observou-se declínio no alongamento, devido provavelmente ao acúmulo de carbonato de cálcio que restringiu as solicitações mecânicas sob tração.

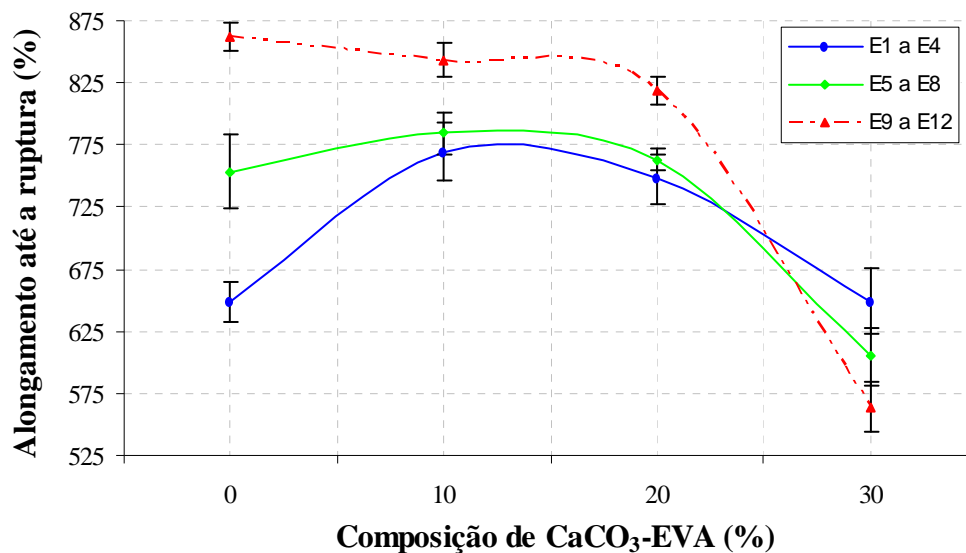


Figura 6.26 Alongamento até a ruptura dos compósitos obtidos por extrusão.

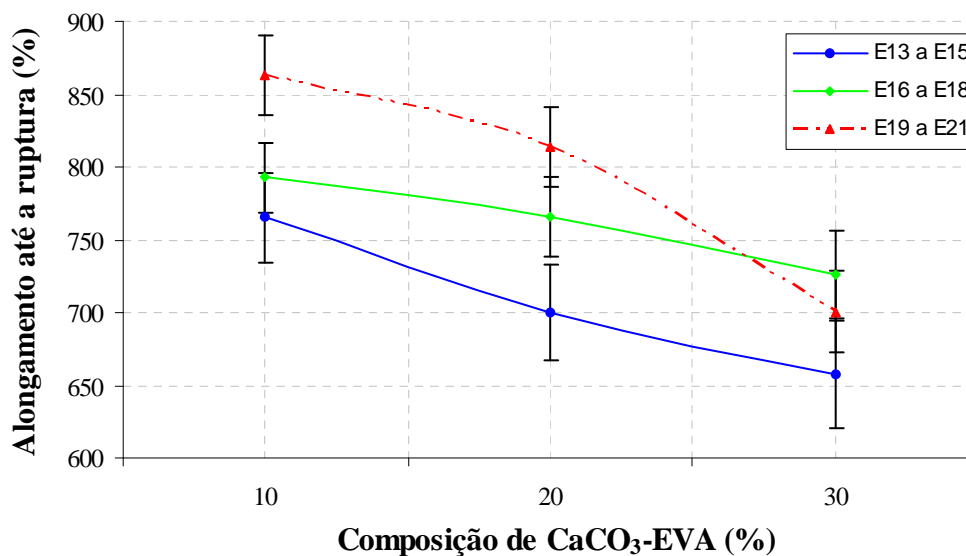


Figura 6.27 Alongamento até a ruptura dos compósitos obtidos por co-extrusão.

Os ensaios “E9 a E12” e “E19 a E21” mostraram redução no alongamento até a ruptura com a adição sucessiva de 10% de $\text{CaCO}_3\text{-EVA}$, pois o copolímero C apresentou elevado alongamento ($862,4 \pm 10,97$) e como pôde ser observado, qualquer percentual da composição de $\text{CaCO}_3\text{-EVA}$ reduz os valores da extensão até a ruptura dos compósitos. Conforme **Figura 6.27**, devido à presença apenas do polipropileno nas camadas E_S e E_I foram obtidos menores valores do alongamento até a ruptura para o polímero A e maiores valores para o polímero B. De acordo

com a **Tabela 6.10**, por *t de Student* foi possível garantir que os resultados obtidos apresentaram um intervalo de confiança de 95%. Como o tamanho da amostra é $n = 10$ foram calculados o erro amostral máximo cometido para o intervalo de confiança de 95% e 99%.

Tabela 6.10 Medidas descritivas e estimativas estatísticas para o alongamento até a ruptura.

Ensaio	Alongamento até a ruptura (%)						
	\bar{x}	s	$cv (\%)$	IC (μ , 95%)			$n = 10$
				\bar{x}	\pm	$t_{95\%} \frac{s}{\sqrt{n}}$	$z_{95\%} \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \leq E_0$
1	649,100	22,060	3,399	649,100	\pm	15,780	13,673
2	769,700	32,350	4,203	769,700	\pm	23,140	20,051
3	747,700	27,490	3,677	747,700	\pm	19,664	17,038
4	649,200	37,040	5,705	649,200	\pm	26,495	22,958
5	753,500	41,200	5,468	753,500	\pm	29,471	25,536
6	784,300	22,680	2,892	784,300	\pm	16,223	14,057
7	763,000	11,960	1,567	763,000	\pm	8,555	7,413
8	604,700	32,250	5,333	604,700	\pm	23,069	19,989
9	862,400	15,330	1,778	862,400	\pm	10,966	9,502
10	843,200	19,440	2,306	843,200	\pm	13,906	12,049
11	819,300	15,750	1,922	819,300	\pm	11,266	9,762
12	564,300	28,000	4,962	564,300	\pm	20,029	17,355
13	765,100	43,740	5,717	765,100	\pm	31,288	27,110
14	699,700	45,510	6,504	699,700	\pm	32,554	28,207
15	657,900	52,780	8,022	657,900	\pm	37,754	32,713
16	792,800	33,550	4,232	792,800	\pm	23,999	20,795
17	765,300	38,610	5,045	765,300	\pm	27,618	23,931
18	725,500	42,720	5,888	725,500	\pm	30,558	26,478
19	863,000	37,950	4,397	863,000	\pm	27,146	23,522
20	813,500	37,940	4,664	813,500	\pm	27,139	23,515
21	700,400	38,770	5,535	700,400	\pm	27,732	24,030

Os ensaios do módulo de elasticidade em tração para o processamento por extrusão e co-extrusão estão apresentados respectivamente nas **Figuras 6.28 e 6.29**. Os resultados obtidos indicaram aumento do módulo ($E = \sigma/\epsilon$) dos compósitos poliméricos [22] com a adição sucessiva de 10% de CaCO_3 -EVA nas formulações envolvendo os polímeros A e B. A incorporação de substâncias exógenas [1] como a composição de CaCO_3 -EVA, modificou a resistência mecâ-

nica dos polímeros, promovendo elevação do módulo de elasticidade dos compósitos. Os ensaios “E9 a E12” e “E19 a E21” das **Figuras 6.28 e 6.29**, indicaram pequena redução do módulo (E) devido à adição do copolímero C na mesma proporção de CaCO_3 -EVA (**Tabela 5.2 e 5.3**).

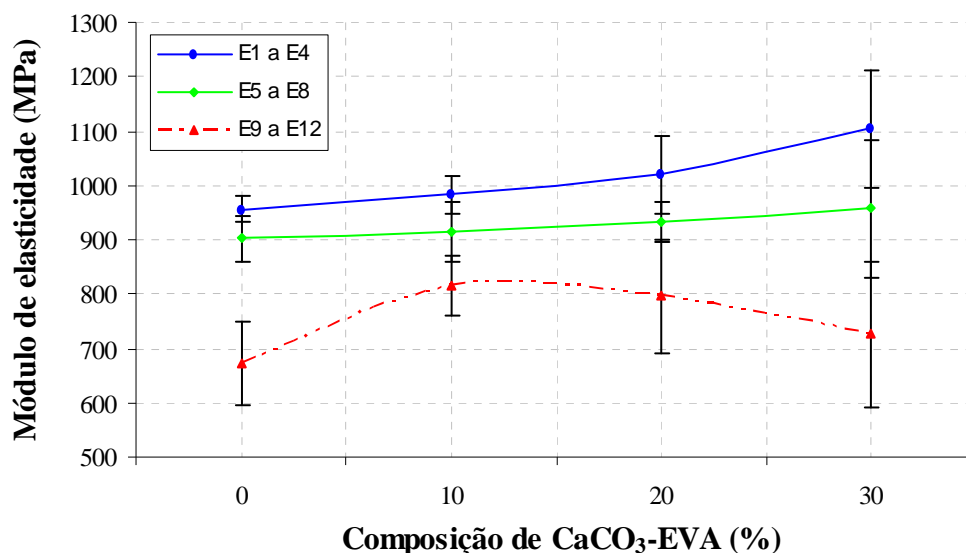


Figura 6.28 Módulo de elasticidade dos compósitos obtidos por extrusão.

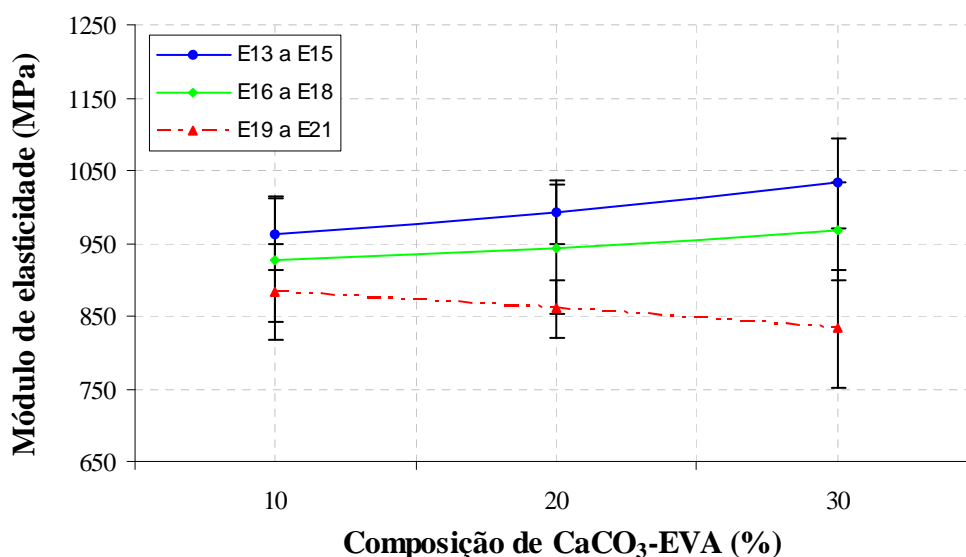


Figura 6.29 Módulo de elasticidade dos compósitos obtidos por co-extrusão.

Conforme dados experimentais na **Tabela 6.11**, por *t de Student* foi possível garantir que os resultados obtidos apresentaram um intervalo de confiança de 95%. Além disso, como o

tamanho da amostra é $n = 5$, o erro amostral máximo foi calculado para o intervalo de confiança de 95% e 99%.

Tabela 6.11 Medidas descritivas e estimativas estatísticas para o módulo de elasticidade.

Ensaio	Módulo de elasticidade (MPa)						
	\bar{x}	s	cv (%)	IC (μ , 95%)			$n = 5$
				\bar{x}	\pm	$t_{95\%} \frac{s}{\sqrt{n}}$	$z_{95\%} \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \leq E_0$
1	956,100	19,751	2,066	956,100	\pm	24,521	17,313
2	984,247	27,973	2,842	984,247	\pm	34,727	24,519
3	1020,138	57,197	5,607	1020,138	\pm	71,008	50,135
4	1104,733	87,084	7,883	1104,733	\pm	108,112	76,333
5	902,841	34,635	3,836	902,841	\pm	42,998	30,359
6	913,747	43,728	4,786	913,747	\pm	54,286	38,329
7	932,786	29,379	3,150	932,786	\pm	36,473	25,752
8	957,781	102,309	10,682	957,781	\pm	127,013	89,678
9	671,916	62,329	9,276	671,916	\pm	77,379	54,634
10	816,262	45,265	5,545	816,262	\pm	56,194	39,676
11	795,510	83,778	10,531	795,510	\pm	104,008	73,435
12	725,690	107,238	14,777	725,690	\pm	133,132	93,998
13	962,579	39,982	4,154	962,579	\pm	49,636	35,045
14	992,029	34,833	3,511	992,029	\pm	43,244	30,532
15	1032,476	49,451	4,790	1032,476	\pm	61,391	43,346
16	927,278	69,797	7,527	927,278	\pm	86,650	61,179
17	942,213	71,814	7,622	942,213	\pm	89,155	62,948
18	966,609	53,400	5,524	966,609	\pm	66,294	46,807
19	883,530	53,486	6,054	883,530	\pm	66,401	46,882
20	860,607	31,863	3,702	860,607	\pm	39,557	27,929
21	832,745	64,940	7,798	832,745	\pm	80,621	56,923

No desenvolvimento dos materiais compósitos foi preciso analisar a resistência mecânica para projetar embalagens que atendam a solicitações de carregamento conforme as linhas de produtos utilizadas na indústria de plásticos. Os compósitos poliméricos foram caracterizados quanto à resistência mecânica sob solicitação de tração utilizando-se os corpos de prova obtidos nos processos de extrusão e co-extrusão. Na produção de chapas termoplásticas foi utilizado o processo de calandragem para a conformação dos polímeros e compósitos.

O sistema de calandragem é um processo complementar à extrusão ou co-extrusão, sendo utilizado principalmente para produzir chapas carregadas com cargas. No processo de calandragem uma tensão é desenvolvida entre os rolos de laminação e resfriamento com o último rolo do sistema de produção. As tensões axiais desenvolvidas pela chapa entre os rolos durante o resfriamento podem introduzir considerável orientação uniaxial, resultante do longo tempo de relaxamento das cadeias moleculares. As cadeias relaxam em função da redução de temperatura e da tensão de deformação predominante [8].

Os resultados dos ensaios “E1 a E4” correspondem às embalagens projetadas para atender a solicitações mecânicas acima de 30 MPa. Como o principal requisito da embalagem é resistir a elevadas tensões no escoamento após o envasamento dos produtos, os dados obtidos mostraram que a adição da composição de CaCO_3 -EVA alterou a resistência mecânica dos polímeros, não sendo indicada para essa linha de aplicação de produtos.

Os resultados dos ensaios “E5 a E8” correspondem às embalagens projetadas para atender a solicitações mecânicas moderadas entre 20 MPa e 30 MPa. Nessa linha de produtos, a resistência mecânica não é requisito necessário para garantir a integridade das embalagens, indicando que a composição contendo o CaCO_3 -EVA pode ser utilizada.

Os resultados dos ensaios “E9 a E12” correspondem às embalagens projetadas para atender também a moderadas solicitações mecânicas. Nessa última linha de produto, as embalagens resistiram durante o envasamento a tensões entre 20 MPa e 25 MPa, porém a resistência mecânica pode ser afetada quando posteriormente submetida a temperaturas de serviço na faixa de -20°C a 10°C . Temperaturas próximas a T_g do polipropileno tornam o material frágil, favorecendo o surgimento de trincas nas peças plásticas. Novamente, por medidas de segurança, a adição de CaCO_3 -EVA não pôde ser indicada para essa linha de aplicação de produtos.

6.7 Caracterização morfológica

Na caracterização morfológica dos compósitos poliméricos foi utilizada a microscopia eletrônica de varredura onde foram analisados os aspectos da superfície de fratura criogênica obtidas com $\text{N}_2(l)$ conforme mostram, respectivamente, as **Figuras 6.30 e 6.31** para os processos de extrusão e co-extrusão. De acordo com a literatura, o compósito consiste em um material multifásico, em que as fases constituintes devem ser quimicamente diferentes e estarem separadas por uma interface distinta [1]. Os compósitos utilizados na produção de chapas termoplásticas

apresentaram a combinação de dois ou mais materiais em uma estrutura bifásica constituída pela matriz polipropileno e pela carga particulada não reforçante de carbonato de cálcio.

Na **Figura 6.30**, morfologia da fratura (50x), o aspecto rugoso da microscopia do ensaio E1 foi sendo alterado com a adição da composição de CaCO_3 -EVA, tornando o polipropileno A mais frágil. Na ampliação de 1000x, o CaCO_3 apresentou tamanho médio de partículas igual a 3,35 μm . Conforme estudos descritos na literatura, apenas a boa dispersão promove ampla área de contato entre a carga e o polímero, facilitando a interação entre as cadeias poliméricas e as partículas da carga [4]. As morfologias da **Figura 6.30** mostraram que as partículas da carga foram bem distribuídas na matriz polimérica através do mecanismo de adesão mecânico. Nesse mecanismo, predomina baixa resistência das ligações entre os componentes do compósito, com adesão resultante do preenchimento pelo polímero dos entalhes da carga [2].

A incorporação de 30% da composição de CaCO_3 -EVA dificultou as condições de processamento dos materiais compósitos tanto na extrusão como na co-extrusão. Informações complementares, observadas nos corpos de prova submetidos ao ensaio de solicitação mecânica sob tração, indicaram um aumento significativo no número de falhas, quando comparados aos ensaios com volumes mássico de até 20% de CaCO_3 -EVA. O que indica, provavelmente, a presença de aglomerados de carga na matriz polimérica. Conforme dados da literatura, a incorporação de cargas com volume superior a 20% favorece o surgimento de problemas relacionados com a dispersão das partículas na matriz polimérica [22]. Isso indica, que mesmo as partículas sendo bem distribuídas na matriz polimérica, volumes de carga acima de 20% tendem a comprometer o processo de dispersão, afetando as propriedades mecânicas dos compósitos.

No processo de co-extrusão foi medida a seção transversal das camadas dos compósitos obtidos na produção de chapas termoplásticas. De acordo com a **Figura 6.31**, nas camadas E_S e E_I (**Tabela 5.3**) foi utilizado apenas o polímeros A sem a adição da de CaCO_3 -EVA. Na co-extrusão de chapas termoplásticas, a fusão entre os três fluxos formados pelas extrusoras independentes, originados das camadas E_S (externa superior), I_T (interna) e E_I (externa inferior), ocorreu no dispositivo chamado *feed block*, que distribuiu uniformemente os materiais fundidos em um único tubo para produzir os compósitos poliméricos. Como nas camadas E_S e E_I utilizaram-se os mesmos polímeros da camada I_T , foi observado para a coextrusão, adesão interfacial no estado fundido entre as três camadas do fluxo de materiais, predominando ainda, o mecanismo de adesão mecânico entre o polímero e as partículas da carga.

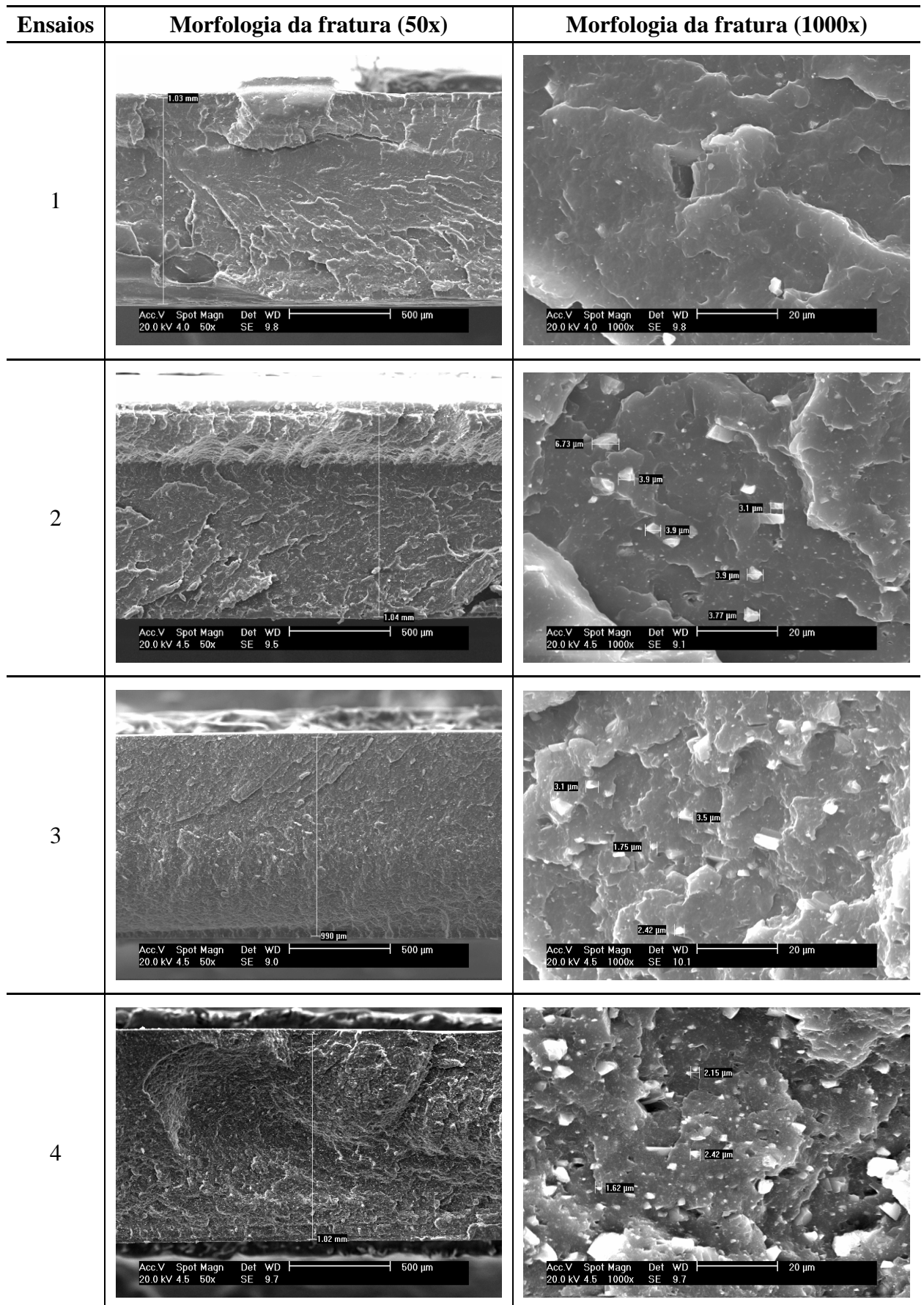


Figura 6.30 Morfologias das fraturas criogênicas do processo de extrusão.

Ensaio	Morfologia da fratura (50x)	Interface das camadas de co-extrusão
13		
14		
15		

Figura 6.31 Morfologias das fraturas criogênicas do processo de co-extrusão.

6.8 Propriedades reológicas

Na caracterização reológica dos compósitos foi determinada a taxa de fluidez conforme os resultados apresentados na **Figura 6.32**. A taxa de fluidez (g/10 min) foi medida sob temperatura de 230°C e carga aplicada igual a 21,6 N. Nesse ensaio foram cruzados os fatores

(A) tipo de polipropileno e (B) fração volumétrica em massa de CaCO_3 -EVA conforme **Tabela 5.2**. O projeto fatorial considerou $1 \times 4 = 4$, o que corresponde a 4 tratamentos (ensaios).

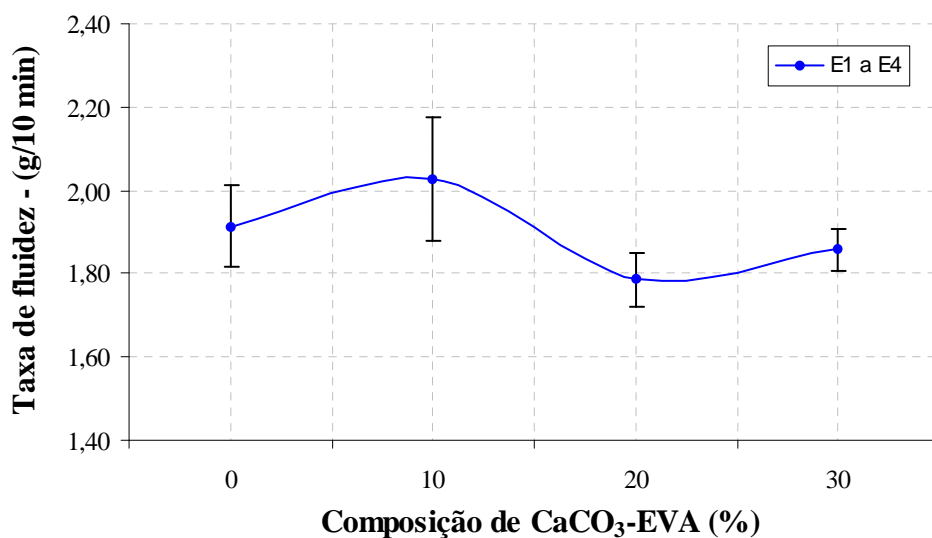


Figura 6.32 Taxa de fluidez dos compósitos poliméricos.

De acordo com os resultados obtidos, o fluxo do polímero no estado fundido através do orifício padronizado no ensaio da taxa de fluidez não sofreu considerável alteração em função da composição de CaCO_3 -EVA. Conforme dados experimentais na **Tabela 6.12**, por *t de Student* foi possível garantir que os resultados obtidos apresentaram um intervalo de confiança de 95%. Além disso, como o tamanho da amostra é $n = 7$, o erro amostral máximo foi calculado para o intervalo de confiança de 95% e 99%.

Tabela 6.12 Medidas descritivas e estimativas estatísticas para a taxa de fluidez.

Ensaio	Taxa de fluidez (g/10 min)						
	\bar{x}	s	$cv\ (%)$	$IC\ (\mu, 95\%)$			$n = 7$
				\bar{x}	\pm	$t_{95\%} \frac{s}{\sqrt{n}}$	$z_{95\%} \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \leq E_0$
1	1,914	0,107	5,585	1,914	\pm	0,099	0,079
2	2,029	0,160	7,905	2,029	\pm	0,148	0,119
3	1,786	0,069	3,864	1,786	\pm	0,064	0,051
4	1,857	0,053	2,878	1,857	\pm	0,049	0,040

A medida da viscosidade complexa em cisalhamento (η^*) foi realizada a 190°C e frequência de 0,1 a 250 rad/s, conforme mostra a **Figura 6.33**. De acordo com a literatura consultada, o comportamento pseudoplástico é o mais comum em polímeros fundidos, sendo consequência do desenvolvimento e da orientação das macromoléculas promovidas pelas taxas de cisalhamento aplicadas. Quando essas taxas são baixas, o gradiente de velocidade não é forte o suficiente para desenovelar as macromoléculas e a viscosidade é elevada; quando as taxas aumentam, as macromoléculas começam a desfazer os nós entre elas e a viscosidade começa a diminuir [19].

Os resultados obtidos com a viscosidade complexa (η^*) do polipropileno A, indicaram que com o aumento da frequência, a viscosidade do polímero diminuiu, apresentando o comportamento pseudoplástico (**Figura 6.33**). Nos compósitos poliméricos, a adição sucessiva da composição de CaCO₃-EVA, pode ter afetado o fluxo do polipropileno no estado fundido, aumentando a dificuldade em desenovelar as macromoléculas e, conseqüentemente, influenciando o leve aumento observado na viscosidade complexa (η^*).

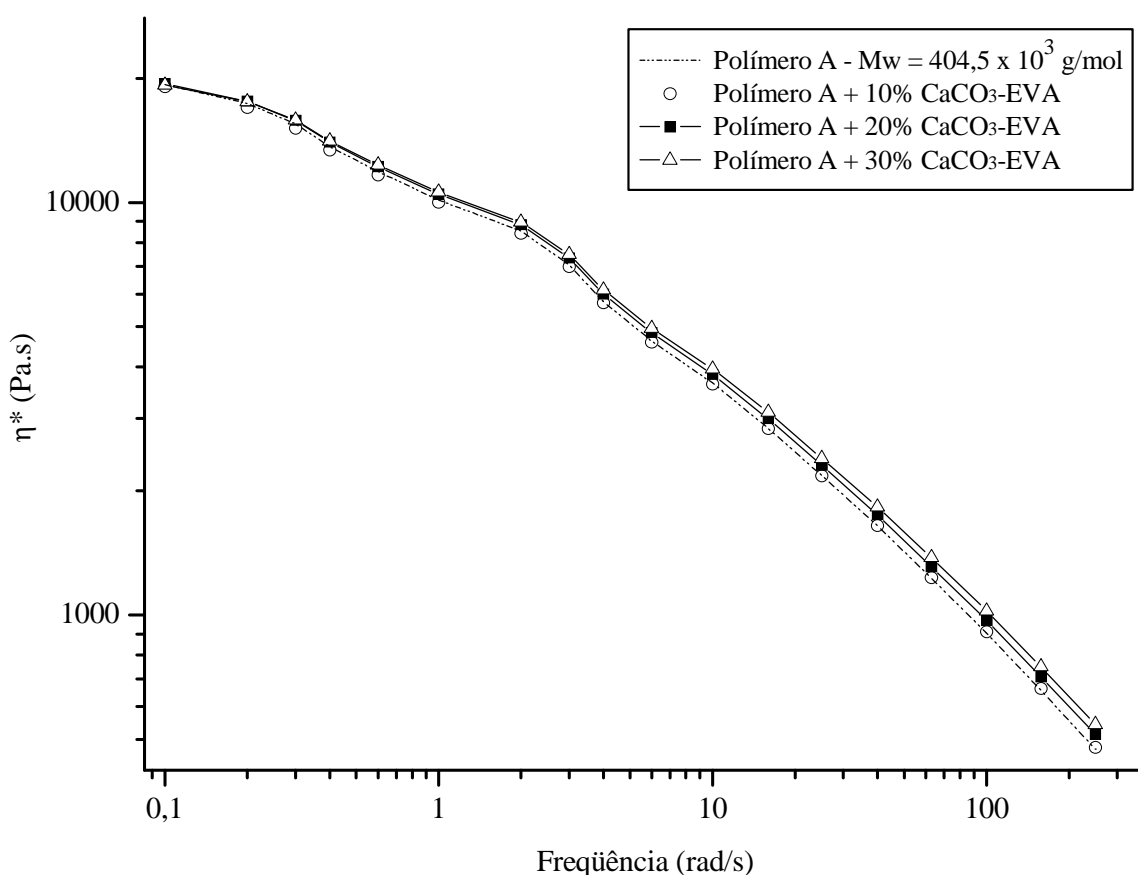


Figura 6.33 Viscosidade dos compósitos de polipropileno a 190°C em função da frequência.

7 CONCLUSÃO

A temperatura de processamento dos compósitos poliméricos foi reduzida gradativamente em 5°C, devido, provavelmente, ao aumento de CaCO₃-EVA nas formulações e a redução do fluxo mássico de polipropileno no estado fundido. Com o objetivo de conservar a qualidade superficial das embalagens, no processamento por co-extrusão foi utilizada a composição de CaCO₃-EVA na camada I_T (interna) e nas camadas E_S (externa superior) e E_I (externa inferior) somente o polímero polipropileno.

A densidade dos compósitos aumentou com a adição sucessiva de CaCO₃-EVA, sendo necessário reduzir a espessura da chapa termoplástica para não alterar as especificações das embalagens. Nos polímeros, a medida da distribuição da massa molar foi realizada através do índice de polidispersidade (*IP*), onde, o copolímero C, apresentou distribuição mais estreita da massa molar (*IP* = 3,912), comparando-se com os polímeros B (*IP* = 4,733) e A (*IP* = 5,232).

Na análise térmica, os resultados obtidos para o polímero A foram surpreendentes, pois a adição de 30% de CaCO₃-EVA aumentou a estabilidade térmica na ordem de 32,6°C, reduzindo o *DTUL* dos compósitos em aproximadamente 15°C. Como, o *DTUL* é a propriedade medida como referência para projetos de embalagens submetidas a solicitações térmicas sob tensão de flexão, os valores da estabilidade térmica não fornecem informações suficientes para a projeção de embalagens. Nos ensaios mecânicos sob solicitação de tração, propriedades como tensão máxima, alongamento no escoamento e tensão na ruptura dos compósitos diminuíram, enquanto o módulo de elasticidade aumentou com a adição sucessiva de 10% de CaCO₃-EVA.

As partículas de CaCO₃ presentes nas formulações favoreceram a probabilidade do início de falhas nos compósitos. No processo de co-extrusão, a fratura foi iniciada na camada I_T, que contém CaCO₃-EVA, propagando-se para as camadas E_S e E_I. Para preservar a integridade durante e após o envasamento de produtos, a composição de CaCO₃-EVA poderá ser utilizada na linha das embalagens de polipropileno projetadas para atender a solicitações mecânicas entre 20 MPa e 30 MPa e térmicas na faixa de 20°C a 50°C.

Volumes mássicos até o limite de 20% da composição de CaCO₃-EVA podem ser utilizados nas formulações dos compósitos de polipropileno. Acima desse valor, mesmo com uma distribuição perfeita das partículas da carga na matriz polimérica, podem ocorrer problemas com a estabilidade do fluxo do material fundido nos processos de extrusão ou co-extrusão, afetando, consequentemente, as propriedades mecânicas dos compósitos.

8 PUBLICAÇÃO E SUGESTÃO PARA ESTUDOS

- 1 ALBERTON, J.; SOLDI, V. Mechanical properties of iPP/CaCO₃-EVA composites obtained by sheet extrusion. In: FBPOL-FRENCH-BRAZILIAN MEETING ON POLYMERS, 2ND, 2008. Florianópolis.
- 2 Estudos das propriedades viscoelásticas lineares de compósitos de polipropileno, carbonato de cálcio e poli(etileno-co-acetato de vinila).
- 3 Análise da influência dos compósitos de polipropileno, carbonato de cálcio e poli(etileno-co-acetato de vinila) no surgimento de trincas nas peças plásticas a temperaturas próximas a T_g .
- 4 Estudos da cinética de cristalização dos compósitos de polipropileno, carbonato de cálcio e poli(etileno-co-acetato de vinila).

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 CALLISTER Jr., W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 5. ed. São Paulo: LTC, 2002. 589 p.
- 2 RABELLO, M. S. **Aditivação de polímeros**. São Paulo: Artliber Editora, 2000. 242 p.
- 3 HOHENBERGER, Walter. Cargas funcionais expandem possibilidades de aplicação técnica das resinas commodities. **Plástico Industrial**. São Paulo: n. 105, p. 84-93, maio 2007.
- 4 ALIG, Ingo; *et al.* Espectroscopia por ultra-som permite monitorar características da carga em compostos de PP. **Plástico Industrial**. São Paulo: n. 107, p. 32-43, jul. 2007.
- 5 CHOI, B-H.; *et al.* Características dos aglomerados de cargas influenciam comportamento de termoplásticos sob fratura. **Plástico Industrial**. São Paulo: n. 107, p. 106-115, jul. 2007.
- 6 BLASS, Arno. **Processamento de polímeros**. 2 ed. rev. e ampl. Florianópolis: Ed. da UFSC, 1988. 313 p.
- 7 MANO, E. B.; MENDES, L. C. **Introdução a polímeros**. 2. ed. rev. e ampl. São Paulo: Edgard Blucher, 1999. 191 p.
- 8 MASCIA, L. **Thermoplastics: material engineering**. 2. ed. London: Elsevier, 1989. 537p.
- 9 KAUFMAN, H. S.; FALCETTA, J. J. **Introduction to polymer science and technology: an SPE textbook**. New York: J. Wiley, 1977. 613 p.
- 10 LISBÃO, Abigail Salles. **Estrutura e propriedades dos polímeros**. São Carlos: EdUFSCar, 2002. 168 p.
- 11 LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. E. C. **Caracterização de polímeros: determinação de peso molecular e análise térmica**. Rio de Janeiro: e-papers, 2001. 366 p.

- 12 YAMAKI, S. B.; PRADO, E. A.; ATVARIS, T. D. Z. Phase transitions and relaxation processes in ethylene-vinyl acetate copolymers probed by fluorescence spectroscopy. **European Polymer Journal**, v. 38, p. 1811-1826, 2002.
- 13 CANEVAROLO Jr., S. V. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. São Paulo: Artliber Editora, 2002. 183 p.
- 14 GUPTA, A.K.; RATNAM, B.K.; SRINIVASAN, K.R. Impact toughening of polypropylene by ethylene vinyl acetate copolymer. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 45 (7), p. 1303-1312, 1992.
- 15 VALERA-ZARAGOZA, M.; *et al.* Thermal stability and flammability properties of heterophasic PP-EP/EVA/organoclay nanocomposites. **Poly. Degrad. Stabil**, v. 91, p. 1319-1325, 2006.
- 16 WIEBECK, Hélio; HARADA, Júlio. **Plásticos de engenharia: tecnologia e aplicações**. São Paulo: Artliber Editora, 2005. 350 p.
- 17 BELOFSKY, Harold. **Plastics: product design and process engineering**. New York: Hanser, 1995. 631 p.
- 18 MICHAELI, W. **Extrusion dies**. Munich: Hanser Publishers, 1984.
- 19 BRETAS, R. E. S.; D'ÁVILA, M. A. **Reologia de polímeros fundidos**. 2 ed. São Carlos: EdUFSCAR, 2005. 257 p.
- 20 CHARRIER, J. M. **Polymeric materials and processing**. New York, USA: Hansen Publishers, 1990.
- 21 PROGELHOF, R. C.; THRONE, J. L. **Polymer engineering principles: properties processes, and tests for design**. Munich: Hanser, 1993. 918 p. ISBN 1-56990-151-1
- 22 ZUIDERDUIN, W. C. J.; *et al.* Toughening of polypropylene with calcium carbonate particles. **Polymer**, v. 44, p. 261-275, 2003.

- 23 MIHAILOVA, M., K.; *et al.* X-ray investigation of polypropylene and poly(ethylene-co-vinyl acetate) blends irradiated with fast electrons WAXS investigation of irradiated i-PP/EVA blends. **Radiat. Phys. Chem.**, v. 56, p. 581–589, 1999.
- 24 HOSSEIN, H.; VASILIVICH, B. B. Como evitar a ruptura de chapas durante a moldagem auxiliada por pluge. **Plástico Industrial**. São Paulo: n. 101, p. 84-91, jan. 2007.
- 25 BARBETTA, P. A.; REIS, M. M.; BORNIA, A. C. **Estatística: para cursos de engenharia e informática**. São Paulo: atlas, 2004. 410 p.
- 26 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D792-00**: test methods for density and specific gravity (relative density) of plastics by displacement. ASTM, 2007.
- 27 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D1238-04c**: test method for melt flow rates of thermoplastics by extrusion plastometer. ASTM, 2007.
- 28 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D638-03**: test method for tensile properties of plastics. ASTM, 2007.
- 29 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D2240-04**: standard test method for rubber property-durometer hardness. ASTM, 2004.
- 30 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D648-07**: test method for deflection temperature of plastics under flexural load in the edgewise position. ASTM, 2007.
- 31 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D1525-07**: test method for vicat softening temperature of plastics. ASTM, 2007.
- 32 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D257**: standard test methods for DC resistance or conductance of insulating materials. ASTM, 2005.

- 33 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C136-06**: standard test method for sieve analysis of fine and coarse aggregates. ASTM, 2007.
- 34 PADILHA, Angelo Fernando. **Materiais de engenharia - microestrutura e propriedades**. Curitiba: Hemus, 2000. 349 p.
- 35 CANEVAROLO Jr., S. V. (Coord.) **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2004. 448 p. ISBN 8588098199.
- 36 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D5296-05**: test method for molecular weight averages and molecular weight distribution of polystyrene by high performance size-exclusion chromatography. ASTM, 2007.
- 37 LEVY, S.; DUBOIS J.H. **Plastics product design engineering handbook**, New York: Van Nostrand Reinhold, 1977. p. 299.
- 38 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D3418-03**: test method for transition temperatures and enthalpies of fusion and crystallization of polymers by differential scanning calorimetry. ASTM, 2007.
- 39 SCHULTZ, J. M. **Polymer Materials Science**. 1974, p. 488.
- 40 BIRD, R. B.; ARMSTRONG, R. C.; HASSAGER, O. **Dynamics of polymeric liquids**. 2 ed. New York: J.Wiley, 1987.
- 41 SMITH, Brian. C. **Infrared spectral interpretation: a systematic approach**. CRC Press: 1999. 265 p. ISBN: 0849324637.
- 42 STUART, Barbara H. **Infrared spectroscopy: fundamentals and applications**. John Wiley and Sons: 2004. 224 p. ISBN 0470854286, 9780470854280.
- 43 COATES, John. Interpretation of infrared spectra, a practical Approach. In: Encyclopedia of analytical chemistry. Chichester: John Wiley & Sons, 2000. p. 10815-10837.